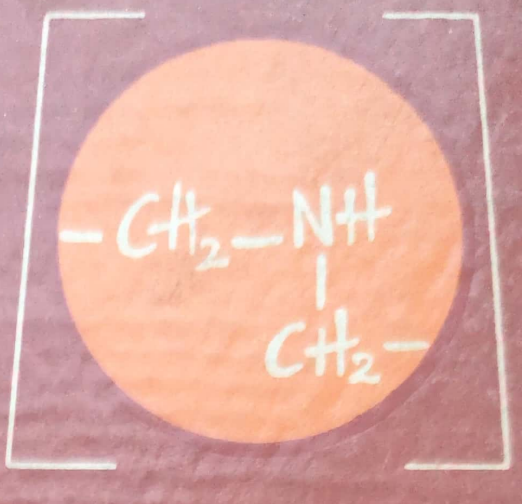


G.S. PETROV • A.N. LEVIN

Rășini termoreactive

EDITURA TEHNICĂ

G. S. PETROV, A. N. LEVIN

RĂŞINI TERMOREACTIVE

TRADUCERE DIN LIMBA RUSĂ

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREŞTI — 1962

Scanned with OKEN Scanner

În carte se descrie fabricarea rășinilor termoreactive (fenol-aldehidice, carbamidice, poliesterice, epoxidice) și de asemenea a materialelor de presare, a cleiurilor și a materialelor plastice stratificate, pe baza produselor enumerate anterior. Se examinează regimul proceselor tehnologice mai importante și aparatura principală. Se dau de asemenea caracteristicile principale ale materiei prime și ale produselor finite.

Cartea este utilă cadrelor tehnice din industria de materiale plastice, precum și tuturor celor ce doresc să se inițieze în problemele prelucrării și utilizării rășinilor sintetice. Lucrarea este de asemenea folositoare studenților din facultățile și școlile tehnice superioare de specialitate.

* * *

Pentru orice observații, propuneri și sugestii, cititorii sînt rugați să se adreseze Editurii tehnice, București, Oficiul P.T.T.R. 45, str. Știrbei Vodă nr. 37.

Г. С. ПЕТРОВ, А. Н. ЛЕВИН

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СМОЛЫ
И ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

Госхимиздат
Москва 1959

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Prefață 7

Introducere 9

Cap. I. MATERIA PRIMĂ PENTRU FABRICAREA RĂȘINILOR FENOL-ALDEHIDICE 13

Fenolii 14
Metodele de obținere a fenolului 14
Fenolii din produsele de prelucrare termică a combustibilului solid 16
Proprietățile fenolilor 20

Aldehide 22
Formaldehida 22
Acetaldehida 29
Furfurolul 30

Hexametilentetramina (urotropina) 31

Depozitarea și pregătirea materiei prime pentru fabricarea rășinilor fenol-aldehidice 34

Cap. II. RĂȘINI FENOL-ALDEHIDICE 38

Rășini termoplaste (novolacuri) 49
Novolacuri din fenol și formaldehidă 49
Novolacuri din fenol și aldehidă acetică și din alte aldehide 52
Novolacuri din fenol și hexametilentetramină 52
Novolacuri din fenol și polizaharide 53
Novolacuri de tip nou 53

Rășini termoreactive (rezolice) 54
Rezoli obținuți în prezența bazelor 56
Rezoli obținuți în prezența acizilor 56
Rezoli obținuți prin condensarea în trei trepte . . 57
Rezoli obținuți în prezența sărurilor de metale grele . 57
Rezoli solubili în soluție apoasă de amoniac . . . 58
Rezoli obținuți prin condensarea fenolului cu hexametilentetramina 59

Scanned with OKEN Scanner

Fabricarea răşinilor de tip novolac 61
Metoda discontinuă de fabricare a răşinilor de tip novolac 61
Metoda continuă de fabricare a răşinilor de tip novolac 71
Fabricarea răşinilor rezolice 78
Răşini pentru formele de turnare a metalelor în cochilii . . 85
Fenoplastele turnate 87
Răşini schimbătoare de ioni (Polielectroliţi macromoleculari insolubili) 91
Răşini fenol-aldehidice compoundate 97
Compoundarea răşinilor fenol-formaldehidice cu carbamidice 99
Compoundarea răşinilor fenol-formaldehidice cu poliamide 100
Compoundarea răşinilor fenol-formaldehidice cu clorură de polivinil şi cu clorură de poliviniliden . . 100
Compoundarea răşinilor fenol-formaldehidice cu cauciucuri 101
Compoundarea răşinilor fenol-formaldehidice cu polivinil-acetali 102
Compoundarea răşinilor fenol-formaldehidice cu epoxidice 102
Defenolarea apelor reziduale rezultate de la fabricarea răşinilor 103

Cap. III. MATERIALE DE PRESARE PE BAZĂ DE RĂŞINI FENOL-ALDEHIDICE 109

Metodele de fabricare a prafurilor de presare fenol-aldehidice 112
Fabricarea prafurilor de presare prin metoda cu lac . 115
Fabricarea prafurilor de presare prin metoda emulsiei apoase 116
Metodele uscate de fabricare a prafurilor de presare . . 118
Fabricarea prafurilor de presare prin metoda cu valţ . 119
Metode continue de obţinere a prafurilor de presare . . 125
Vălţuirea continuă 126
Fabricarea prafurilor de presare prin metoda cu şnec . 131
Comparaţie între metodele de fabricare a prafurilor de presare 137
Prafurile de presare pe bază de răşini fenol-aldehidice compoundate cu cauciucuri 138
Prafurile de presare pe bază de răşini fenol-aldehidice compoundate cu clorură de polivinil 141
Proprietăţile tehnologice ale prafurilor de presare . . . 142
Analiza chimică a răşinilor fenol-aldehidice, a prafurilor de presare şi a obiectelor presate 159

Scanned with OKEN Scanner

Cap. IV. MATERIALE DE PRESARE FIBROASE 172

Procedee de fabricare a materialelor de presare fibroase 174
Fabricarea volocnitului 179
Fabricarea materialelor presate azbo-rezolice . . . 181
Fabricarea materialelor de presare cu tocătură textilă . 183
Fabricarea faolitului 183
Materiale anizotrope armate cu fibre de sticlă (SVAM) 197

Cap. V. RĂȘINI CARBAMIDICE ȘI PRAFURI DE PRESARE . . 202

Rășini ureo-formaldehidice 202
Rășini pe bază de esteri ai dimetilol-ureei . . . 206
Rășini melamino-formaldehidice 207
Metode de obținere a rășinilor carbamidice 209
Fabricarea materialelor de presare ureo-formaldehidice . . 210
Metoda de fabricare în emulsie apoasă a materialelor de presare ureo-formaldehidice 210
Procedeul uscat de fabricare pe valțuri a materialelor de presare ureo-formaldehidice 230
Fabricarea rășinilor ureo-formaldehidice pentru cleiuri . 233
Metoda continuă de obținere a rășinilor ureo-formaldehidice 234
Fabricarea „miporei" 237
Fabricarea materialelor de presare melamino-formaldehidice 241
Fabricarea cleiurilor melamino-formaldehidice . . 244
Fabricarea lacurilor melamino-formaldehidice și a amestecurilor de impregnare 244
Analiza chimică a rășinilor carbamidice, a prafurilor de presare și a obiectelor de presare 245

Cap. VI. RĂȘINI POLIESTERICE 252

Produsele de bază pentru obținerea rășinilor poliesterice 253
Rășini poliesterice cu structură liniară 257
Rășini poliesterice cu structură spațială 258
Fabricarea rășinilor poliesterice 261
Noi tipuri de rășini poliesterice 264

Cap. VII. RĂȘINI EPOXIDICE 273

Caracterizarea rășinilor epoxidice 274
Solidificarea rășinilor epoxidice 277
Diluanți, umpluturi și rășini de modificare a rășinilor epoxidice 284
Rășinile epoxifuranice 289
Cleiurile epoxidice 290
Produse epoxidice compoundate 292

Scanned with OKEN Scanner

Cap. VIII. MATERIALE PLASTICE STRATIFICATE 293

Răşini pentru materiale plastice stratificate 294
Suportul fibros al materialelor plastice stratificate . 296
Impregnarea hîrtiei şi ţesăturilor cu răşină 309
Fabricarea getinaxului 315
Impregnarea ţesăturii de bumbac şi fabricarea textolitului 316
Maşini pentru impregnarea şi lăcuirea hîrtiei şi a ţesăturilor 320
Materiale plastice stratificate cu ţesături de sticlă . . 330
Fabricarea materialelor plastice din sticlă şi a produselor executate din acestea 336

Bibliografie 339

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Analiza datelor privitoare la fabricarea materialelor plastice în Uniunea Sovietică și în țările cele mai dezvoltate din punct de vedere economic, arată că rășinile termoreactive și materialele plastice, dintre care și cele fenol-aldehidice, nu numai că își păstrează importanța, dar cerințele înregistrează creșteri însemnate, cu toată dezvoltarea largă a producției de materiale plastice de polimerizare. În ultimul timp în U.R.S.S. și în alte țări s-au efectuat cercetări numeroase în domeniul chimiei și tehnologiei materialelor plastice termoreactive. Ca rezultat al acestor cercetări au apărut noi tipuri de materiale plastice (poliesteri, rășini epoxidice și altele), s-a dezvoltat mult sortimentul de fenoplaste și materiale plastice carbamidice, s-au introdus noi rețete și perfecționări ale tehnologiei rășinilor termoreactive și a materialelor plastice. În U.R.S.S. lucrări importante în acest domeniu s-au executat în Institutul de cercetări științifice pentru materiale plastice (NIIPM), în laboratoarele uzinale, la catedrele universităților și de către diverși savanți (G. S. Petrov, I. P. Losev, S. N. Ușakov, V. V. Korșak și alții).

Luînd în considerație importanța mare a materialelor plastice termoreactive, particularitățile lor deosebite în comparație cu materialele plastice de polimerizare și de asemenea numărul mare de lucrări noi, efectuate în ultimul timp în acest domeniu, autorii au considerat necesar de a culege și a publica materialul adunat. Fabricarea materialelor plastice lemnoase și de asemenea a polimerilor silico-organici nu este examinată în lucrare datorită specificului deosebit al acestor materiale.

La alcătuirea monografiei autorii au folosit atît datele uzinelor și ale institutelor de cercetări naționale, cît și a literaturii străine din acest domeniu. S-au folosit de asemenea prelegerile profesorului G. A. Petrov de la Institutul chimico-tehnologic „Mendeleev" din Moscova și prelegerile profesorului A. N. Levin de la Institutul pentru construcții de utilaj chimic din Moscova.

Scanned with OKEN Scanner

Autorii consideră de datoria lor de a-și exprima recunoștință față de B. M. Kovarskaia pentru participarea la întocmirea unor capitole, B. L. Prujner pentru ajutorul acordat în alegerea materialelor pentru capitolul I; de asemenea față de colaboratorii institutului de cercetări științifice pentru materiale plastice de polimerizare și față de G. N. Zilberman pentru sfaturile prețioase date la controlul manuscrisului.

N. Red. Ed. T. Lucrarea este completată cu toate denumirile materialelor plastice, precum și cu standardele românești necesare, acolo unde a fost posibil. Aceste indicații sînt date prin note de subsol. De asemenea capitolul VII este completat de tov. ing. Corlăteanu Petre de la ICECHIM. Completările sînt culese cu un corp de literă diferit.

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

Materialele plastice se prezintă actualmente ca materiale de construcție independente, care determină dezvoltarea ramurilor principale ale economiei naționale. Greutatea specifică mică a materialelor plastice, caracteristicile fizico-mecanice, determinate prin raportul dintre limita de rezistență la întindere și greutatea specifică, este de 1 600 pentru oțel, 1 100 pentru textolit, 2 500—4 000 pentru textolit de sticlă, proprietățile dielectrice și rezistența chimică ridicate, proprietățile anticorosive și alte proprietăți prețioase, fac posibilă o prelucrare ușoară în obiecte finite și de aceea se utilizează în toate ramurile economiei naționale fără excepție.

Dezvoltarea accelerată a industriei chimice și în special a producției de polimeri sintetici, prevăzute prin cifrele de control privind dezvoltarea economiei naționale din U.R.S.S., pentru perioada 1958—1965, va da posibilitatea de a se mări sensibil producția de obiecte de larg consum ieftine și de calitate bună, de a ridica nivelul tehnic al tuturor ramurilor tehnice și a economiei naționale. În septenalul următor volumul de producție a materialelor plastice și rășinilor sintetice va crește de 6—7 ori și se va lărgi și mai mult sortimentul lor.

Materialele plastice se prezintă fie ca polimeri curați, fie ca amestecuri pe bază de rășini naturale sau artificiale (lianți), cu adaos de materiale de umplutură, plastifianți, coloranți, acceleratori, substanțe de uleiere și alte adaosuri, care facilitează prelucrarea acestor compoziții sau conferă anumite proprietăți obiectelor confecționate. O proprietate caracteristică a materialelor plastice constă în capacitatea lor de a fi foarte plastice și deci se pot prelucra ușor.

Sortimentele de materiale plastice și de asemenea de materiale de presare și turnare sînt extrem de variate. Pînă în 1951 a lipsit o clasificare oficială unică a materialelor plastice. Materialele plastice se clasificau după diverse criterii, de exemplu după compoziția chimică, materia primă utilizată, destinația, metoda de prelucrare în obiecte finite sau după proprietățile fizico-mecanice, fizice, dielectrice și altele.

Scanned with OKEN Scanner

În 1951 Direcția de standarde de pe lîngă Consiliul de Miniștri al U.R.S.S. a aprobat standardul (GOST 5752-51), care stabilește clasificarea materialelor plastice de proveniență organică după două criterii : după compoziția chimică și după materia primă, utilizată pentru fabricarea lor. Alături de aceasta există clasificarea, care în funcție de modificările materialelor de presare și de turnare la încălzire în timpul prelucrării, împarte aceste materiale în două grupe : termoreactive și termoplastice.

Materialele plastice termoreactive sînt materiale care trec la frig sau la încălzire (sub presiune sau fără) în stare infuzibilă și insolubilă. Din categoria materialelor plastice fac parte materialele plastice obținute pe bază de rășini de policondensare și de alți cîțiva polimeri.

Materialele termoplastice sînt materialele plastice care la căldură devin plastice, iar la răcire trec în stare solidă fără modificarea proprietăților. Din categoria materialelor termoplastice fac parte materialele plastice obținute pe bază de rășini de polimerizare, esteri de celuloză, mase asfaltoase.

Pînă în ultimul timp, dezvoltarea industriei de materiale plastice a fost limitată din cauza bazei de materii prime restrînse. În septenalul următor, în conformitate cu cifrele de control privind dezvoltarea economiei naționale din U.R.S.S. aprobate de Congresul al XXI-lea al Partidului Comunist din Uniunea Sovietică, va fi creată baza de materii prime pentru industria de materiale plastice datorită utilizării largi a produselor de prelucrare a țițeiului, cărbunelui, gazelor naturale. Utilizarea unor astfel de materii prime în industria de materiale plastice dă posibilitatea de a reduce mult prețul de cost și va face ca materialele plastice să devină un bun înlocuitor al metalelor.

Primele materiale plastice sintetice (fără a lua în considerare celuloidul) au fost fenoplastele. Fabricația industrială a acestui fel de materiale plastice a fost realizată în 1907—1919 datorită lucrărilor experimentale efectuate cu succes de Backeland și de G. S. Petrov în U.R.S.S. Rășinile fenol-aldehidice și materialele plastice pe baza lor, formează materialele plastice de policondensare cele mai importante, utilizate larg în calitate de material de construcție în industria constructoare de mașini, automobile, avioane, în industria electrotehnică și în multe alte ramuri ale economiei naționale.

Scanned with OKEN Scanner

Ceva mai tîrziu ca fenoplastele, au început să fie fabricate în Uniunea Sovietică pe scară industrială rășinile de policondensare și materialele plastice pe bază de compuși care conțin azot.

În prezent, alături de rășini și materiale plastice, fenol-aldehidice și carbamidice, se dezvoltă cu succes producția de rășini de policondensare și materiale plastice pe bază de poliesteri, poliamide și compuși epoxi.

Dezvoltarea producției de poliesteri și rășini epoxidice creează posibilitatea de livrare a obiectelor din materiale plastice cu dimensiuni mari (carcase de automobil, fuzelaje de avioane și altele), și de asemenea, de însușire mai largă și în masă a obiectelor din materiale plastice în economia națională a Uniunii Sovietice.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

MATERIA PRIMĂ PENTRU FABRICAREA RĂȘINILOR FENOL-ALDEHIDICE

Materia primă principală pentru fabricarea rășinilor fenol-aldehidice o formează fenolii și aldehidele. În calitate de component fenolic, în afară de fenoli, se utilizează crezolii, fracțiunea xilenol-fenolică a produselor de prelucrare termică a combustibililor, amestecurile de diverși fenoli, și de asemenea difenolii, în special rezorcina și fenolii substituiți: *p*-terț-butil-fenol, *p*-terț-amil-fenol, difenil-oxidul și anilina.

Fenolul sintetic se utilizează pentru fabricarea rășinilor și a materialelor de presare, destinate pentru confecționarea de piese pentru construcții de mașini. Rășinile și materialele de presare pentru dispozitivele de aprindere în construcția de mașini și tractoare și pentru piesele din industria de curenți slabi, se obțin pe baza amestecurilor de fenol cu crezol sau cu anilină. Fenolii substituiți pot fi utilizați pentru fabricarea rășinilor puțin solubile. Rezorcina, utilizată pentru fabricarea cleiurilor, care se deosebesc printr-o rezistență înaltă, o aderiune însemnată și care posedă proprietatea de a se solidifica la frig, este în afară de aceasta componentul care se modifică al rășinilor fenol-aldehidice; ea îmbunătățește sensibil proprietățile fizico-mecanice și alte proprietăți ale materialelor de presare.

În calitate de materie primă aldehidică se utilizează cel mai mult formaldehida și furfurolul. Rășinile fenol-aldehidice pot fi obținute de asemenea prin condensarea fenolilor cu aldehidele: acetică, propionică, butirică, acroleina, benzaldehida și în afară de aceasta cu zaharuri, glicerină, celuloză. Materia primă importantă pentru fabricarea rășinilor fenolice este urotropina.

FENOLII

Fenolul C_6H_5OH se obține pe cale sintetică prin cîteva metode și în afară de aceasta se extrage în cantități importante din produsele de prelucrare termică a diverselor tipuri de combustibili.

Crezolii $CH_3C_6H_4OH$ se obțin în industrie exclusiv din produsele de prelucrare termică a cărbunilor, a șisturilor, a turbei și a lemnului. În cea mai mare parte ei se obțin sub formă de amestec al celor trei crezoli izomeri, denumit *tricrezol*. În fabricarea rășinilor fenol-aldehidice destinate pentru materiale plastice, interesul cel mai mare îl prezintă *m*-crezolul, apt pentru formarea structurilor spațiale tridimensionale în moleculele *o*- și *p*-crezolilor ; unul din atomii mobili de hidrogen ai acestuia este substituit cu o grupă metilică și la reacția cu aldehidele se pot obține numai produse liniare de condensare. Totuși, ca urmare a temperaturilor apropiate de fierbere a *m*- și *p*-crezolilor, prin rectificare poate fi separat numai izomerul orto, iar pentru separarea izomerului meta, din amestecul rămas în *m*- și *p*-crezoli sînt necesare utilizarea metodelor chimice speciale. Astfel, *p*- și *m*-crezolii pot fi separați sub forma de săruri de calciu, de acizi sulfonici, de derivați alchilați, sau de produse de adiție (cu ureea) ; produsele obținute se prelucrează ulterior.

Xilenolii $(CH_3)_2C_6H_3OH$ se obțin de asemenea mai ales din produsele de prelucrare termică a combustibilului. Unii xilenoli pot fi obținuți sintetic : de exemplu, 1,2,4-xilenolul din acid 2,4-dimetil-1-benzensulfonic, 1,2,5-xilenolul din 1-amino-2,5-dimetil-benzen.

Metodele de obținere a fenolului

Există cîteva metode sintetice de obținere a fenolului : metoda de sulfonare a benzenului, metoda clorbenzenică, metoda Raschig, oxidarea directă a benzenului și metoda prin cumen.

Metoda de sulfonare a benzenului constă din fazele : de sulfonare a benzenului, de evaporare a acidului benzensulfonic, de topire a acestuia cu sodă caustică, de descompunere a fenolatului cu acid sulfuric și de distilare a benzenului brut. Această metodă se deosebește prin faze multiple, printr-un consum mare de sodă caustică, de acid sulfuric și de sodă și printr-un randament mic de fenol. Rentabilitatea metodei poate fi mărită la utilizarea sulfatului și sulfitului de sodiu, obținute ca deșeuri.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda clorbenzenică constă în prelucrarea clorbenzenului cu sodă (metoda carbonatului) sau cu sodă caustică (metoda caustică). La obținerea fenolului prin metoda carbonatului se acționează asupra clorbenzenului cu o soluție de Na_2CO_3 10% în proporție de 1 : 1,25 în prezența de difenil oxid 10%. Fenolul obținut după decantare se separă și se distilă cu vapori de apă. În cazul metodei caustice, clorbenzenul se amestecă cu o soluție de NaOH 10% în proporție molară 1 : 1,25. Ca și la metoda precedentă, reacția decurge în prezență de oxid de difenil. Amestecul de reacție se pompează printr-un reactor tubular, la temperatura de maximum 400 °C, și presiunea de 350 ata. Fenolul obținut care conține aproximativ 2% rășini și produse secundare se acidulează cu acid clorhidric. Sarea formată se recuperează la electroliză.

Metoda caustică își poate găsi aplicarea în cazul cînd amplasarea instalației pentru fabricarea fenolului este în apropiere directă de fabrica de clor și există clor ieftin.

Metoda Raschig. Fabricarea fenolului după această metodă constă din două faze. În prima fază, benzenul se supune unei clorurări oxidante — acțiunii acidului clorhidric și a aerului la 200—230 °C în prezența sărurilor de aluminiu, fier și cupru. Se obține clorbenzenul și policlorbenzenul. În faza a doua, clorbenzenul separat de policloruri și spălat se hidrolizează într-un reactor, la temperatura de circa 350 °C. Drept catalizator se utilizează bioxidul de siliciu sau fosfatul tricalcic. Fenolul obținut se spală cu apă, benzen și se purifică final prin distilare.

Procesul de obținere a fenolului după metoda Raschig se realizează după o schemă continuă. Din cauza investițiilor importante sînt rentabile numai instalațiile mari cu funcționare continuă. Dezavantajul principal al acestei metode îl formează coroziunea puternică a aparaturii.

Oxidarea directă a benzenului are loc la temperatura de circa 800 °C și la presiunea de 70 at în prezență de catalizator acid fluorhidric, iod sau oxid de bor. La oxidare, se formează un amestec de fenol și difenil oxid, care se separă printr-o distilare multiplă. Această metodă este mai interesantă, dar pînă în prezent nu a găsit aplicare în industrie, din cauza randamentelor mici de fenol (de la 30 pînă la 60%).

Metoda prin cumen constă în următoarele: izopropilbenzenul (cumenul) se oxidează cu oxigenul din aer în prezența emulgatorilor, pînă la hidroperoxid; apoi este descompus mai departe cu acid sulfuric 10% în fenol și acetonă. La descompunerea hidroperoxidului se formează 76% izopropil-ben-

Scanned with OKEN Scanner

zen, 14% fenol, 8% acetonă, 1% α-metil-stiren și 1% acetofenonă. Din acest amestec, după separare și spălare se distilă întîi acetona, apoi sub vacuum izopropil-benzenul și α-metil-stirenul și în sfîrșit fenolul. În reziduul de blaz rămîne acetofenona.

Această metodă originală, elaborată pentru prima oară în U.R.S.S. de P. G. Sergheev, B. Iu. Udris și B. D. Krujalov este metoda cea mai economică dintre metodele sintetice de obținere a fenolului. Deosebindu-se prin simplitatea relativă a aparaturii și prin sortimentul minim de materie primă utilizată, ea are o serie de avantaje față de alte metode de obținere atît a fenolului, cît și a acetonei. Amîndouă aceste produse se obțin prin sinteza directă din benzen și propilenă, fără consumuri mari de materiale atît de prețioase ca soda caustică, acidul sulfuric sau clorul.

Pentru mărirea rentabilității metodei trebuie să se realizeze o viteză mare de oxidare a izopropil-benzenului și să se înlăture formarea produselor secundare nedorite.

În prezent, metoda de obținere a fenolului și acetonei din izopropilbenzen a căpătat o răspîndire largă și în alte țări, ca fiind metoda cea mai avansată, întrucît dă posibilitatea de a obține fenol și acetonă ieftine.

În tabela 1 se indică caracteristicile tehnico-economice ale metodelor sintetice de obținere a fenolului.

Fenolii din produsele de prelucrare termică a combustibilului solid

Fenolii se formează la cocsificarea și gazeificarea cărbunilor și de asemenea la prelucrarea termică a șisturilor, turbei și lemnului. Ei se separă din produsele gudronoase și din apele reziduale. Conținutul de fenoli în gudronul de huilă este în medie de 1,5—1,9%. Cantitatea de fenoli extrași variază în limitele de 64—65% din conținutul lor total de gudron.

Fenolii se extrag din distilatele de gudron — uleiuri ușoare și medii, care conțin 15—20% fenoli și din uleiuri grele. Distilatele se prelucrează cu sodă caustică; fenolații formați se descompun cu acid sulfuric sau cu bioxid de carbon. În acest caz se obține un amestec de fenoli, cu următoarea compoziție, în %:

Fenol	20—22
m-crezol	20
o- și *p*-crezoli	25—30
Xilenoli	28

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 1

Caracteristicile tehnico economice ale metodelor sintetice de obținere a fenolului [după datele Chem. Eng. 61,157 (1954)]

Caracteristici	Sulfonarea benzenului	Metodele		
		clorbenzenică	Raschig	prin cumen
Consumul de materie primă, t la 1 t fenol	Benzen 0,907 Acid sulfuric 1,558 Sodă caustică 1,542	Clorbenzen 1,143 Sodă caustică 1,234 Acid clorhidric 0,165	Benzen 0,998 Acid clorhidric 0,172 Aer 2,177	Izopropil-benzen 1,288 Aer 1,361
Randament, %	85—92	90—98	70—85	90—93
Temperatura de reacție, °C	300—400	340—400	Faza 1-a 200—230 Faza II-a 350—360	130
Gradul de conversie la o trecere, %	5—6	35—45	Faza I-a 8—15 Faza II-a 10—15	25—30
Munca cheltuită om-oră la 1 t fenol:				
pentru exploatarea utilajului	8,0	3,6	4,4	2,7
pentru reparații curente ale utilajului	5,6	4,0	4,0	2,4
Preț de cost [1]) pentru 1 kg fenol	23,78	26,10	26,0	23,32
din care:				
materie primă	18,06	22,25	20,70	20,90 (considerînd izopropil-benzenul cumpărat)
energie electrică	0,33	0,17	0,14	0,11
abur	0,35	0,42	1,34	0,22
apă	0,20	0,08	0,22	0,11
forță de muncă	1,98	0,88	1,10	0,66
reparații curente	1,54	1,10	1,10	0,66
amortisment și impozite	1,32	1,10	1,10	0,66
Investiții capitale la 1 t de producție pe an, dolari	270	400	420	280 (numai utilajul pentru fabricația de fenol) 400 (utilajul pentru fabricația de izopropil-benzen și fenol)

[1]) Se ia în considerație beneficiile din recuperarea produselor secundare

Fenolii din uleiurile grele cu punct de fierbere ridicat nu se utilizează la fabricarea fenoplastelor.

La semicocsificarea cărbunilor humici se formează mulţi fenoli. Fenolii se extrag din fracţia benzen-ligroinică şi lampant a produselor de semicocsificare şi de asemenea din apele din gudroane. Fracţiunea benzen-ligroinică a produselor de semicocsificare a cărbunilor humici conţine 70—75 % fenoli. Din această fracţiune se extrage amestecul de fenol, avînd după prelucrare următoarea compoziţie aproximativă, în % :

Fenol	5
Crezoli	20
Xilenoli	45
Fenoli cu punct de fierbere ridicat şi gudroane	30

Din gudronul şisturilor se pot separa circa 0,5% fenoli cu punct de fierbere mic, apţi pentru fabricarea fenoplastelor.

Cantităţi însemnate de fenoli sînt conţinute în gudroanele şi apele reziduale ale staţiilor generatoare de gaz.

În continuare se indică conţinutul comparativ de fenoli (în %), în produsele de prelucrare termică a combustibilului :

Cocsificarea la temperatură înaltă:

Ulei uşor-mediu	15—20
Apele reziduale ale secţiilor de amoniac	0,18
Apele reziduale ale secţiilor de distilare a gudroanelor	0,8

Cocsificarea la temperatură joasă:

Fracţiunea benzen-ligroinică	70—75
Fracţiunea lampant	1,4—3,0
Apele reziduale ale secţiilor de amoniac	0,18
Apele reziduale ale secţiilor de distilare a gudroanelor	0,8

Prelucrarea şisturilor:

Gudron	0,5

Gazeificarea turbei şi a huilei:

Gudron (catran)	3—5
Apă din gudroane	0,3—0,4

Prima fază a procesului de separare a fenolilor naturali din „uleiurile fenolice" o formează transformarea fenolilor în fenolaţi, ceea ce se realizează în extractoare, sub acţiunea leşiei.

Schema de fabricare a fenolilor din fenolaţi, este reprezentată în fig. 1. Fenolaţii în amestec cu uleiurile neutre intră în rezervoarele de presiune *1*, trec prin regulatorul de presiune *2*, schimbătorul de căl-

Scanned with OKEN Scanner

dură 3, preîncălzitorul 4, și în coloana 5 se tratează cu abur. Aburul antrenează uleiurile neutre, se condensează, se răcește în răcitorul 6 și intră în separatorul de uleiuri neutre 7, unde are loc separarea uleiurilor neutre de apă. Apa, după purificare se scurge în canalizare, iar uleiurile neutre se colectează în rezervorul de recepție 8, de unde se pompează cu pompele 9 la depozit.

De la partea de jos a coloanei, fenolații fierbinți trec prin schimbătorul de căldură 3, se colectează în rezervorul de depozit 10, și cu pompa centrifugă 11, se trimit la descompunere.

În cazul prelucrării fenolaților obținuți direct de la uzinele cocsobenzolice, fenolații intră în rezervorul de depozit 10, și procesul de extragere a fenolilor începe de la faza de descompunere.

Pentru obținerea fenolilor, fenolații trec prin regulatorul de presiune 12 și intră la descompunere în aparatul 13. Bioxidul de carbon necesar pentru proces, obținut prin arderea varului sau pe altă cale, se introduce la partea de jos a aparatului în contracurent. Dacă pentru descompunere se utilizează acid sulfuric, acesta intră în rezervorul de presiune 14, se diluează cu apă în aparatul de diluare 15 și prin regulatorul de presiune 16 se introduce în aparatul 13. De multe ori, descompunerea nu se termină în aparatul 13, din care cauză fenolații se introduc în vasul florentin 17, unde ei se separă de soluția de sodă ; fenolii bruți se colectează în rezervoarele 19 și cu pompa 21 se trimit pentru descompunerea suplimentară cu bioxid de carbon.

Soluția de sodă se colectează în rezervoarele de recepție 18, și se trimite cu pompele 20 la stația de sodă. Fenolii bruți din vasul de presiune 22 prin regulatorul de presiune 23 intră în schimbătorul de căldură 24 și apoi în cazanul 26, pentru eliminarea apei. Fenolii fără apă intră în rezervorul de depozit 28. Vaporii de apă care conțin fenoli se răcesc în schimbătorul de căldură 24 și se condensează în condensatorul 25.

Fenolul condensat se separă de apă în separatorul 27, și se colectează în rezervorul de depozit 29.

Apele fenolice din separatorul 27 se colectează în colectoarele 30 și cu pompa centrifugă 31 se trimit la depozit, pentru prelucrarea ulterioară. Fenolii pentru îndepărtarea apei, se aspiră pentru rectificare prin vacuum în blazul 32, al coloanei de distilare.

Procesul de rectificare are loc sub vacuum în instalația de coloane cu funcționare discontinuă. Instalația constă din blaza 32, coloana 33, deflegmatorul 34, răcitorul 35, rezervorul de recepție 36, bateria de ejectoare cu abur 37 și vasul de condensat cu preaplin 38.

Fenolii colectați în rezervoarele de recepție 36, intră la rectificarea dublă în instalația a doua de rectificare cu funcționare discontinuă, care constă din blaza 39, coloana de rectificare 40, deflegmatorul 41, răcitoarele tubular și cu serpentină 42 și 43, bateria de ejectoare cu abur 44 și vasul de condensat cu preaplin 45. În instalația indicată fenolii totali se descompun în fenol, *o*-crezol, amestec de *m*- și *p*-crezoli și xilenol. Pe măsura distilării, aceste fracțiuni intră în colectoarele respective 52, 53, 54, 55 după care cu pompele 56 se pompează la depozit.

Reziduurile de blază, din blaza 32 și coloanele 33 intră în colectoarele 57 și 46 și cu pompa centrifugă 47 se pompează în instalația de distilare, care constă din blaza de distilare 48, răcitorul 49 și colectoarele 50. Amestecul de fenoli obținut la distilare se pompează cu pompa centrifugă 58 la depozit.

Scanned with OKEN Scanner

Condiţiile aproximative de rectificare a amestecului de fenoli sînt date mai jos :

Fracţiunea	Presiunea, mm col. Hg în blaza *39*	Temperatura, °C în blaza *39*
Apa fenolică	760	105
Fracţiunea fenolică	460	155
Fracţiunea o-crezolică	300	155
Fracţiunea *m*- şi *p*-crezolică	300	170
Fracţiunea xilenolică	300	170

Proprietăţile fenolilor

Fenolul pur are temperatura de fierbere 182,1 °C ; $d_4^{40,6}$ este 1,0596 g/cm³, şi formează cristale incolore cu temperatura de topire de 42,3 °C, iar temperatura de congelare 40,5—40,9 °C. Prezenţa impurităţilor modifică temperatura de topire a fenolului ; chiar şi impurităţi neînsemnate de apă şi crezoli produc o coborîre a temperaturii de topire a fenolului pînă la 35—40,5 °C.

La depozitarea fenolului în aer liber, culoarea lui se modifică la început pînă la roz, apoi pînă la roşu. De aceea, răşinile fenol-aldehidice, care conţin fenol liber şi de asemenea materialele de presare şi obiectele confecţionate pe baza acestora, sub acţiunea luminii şi a oxigenului din aer capătă o nuanţă galbenă-deschis sau portocalie. Stabilitatea fenolului în raport cu aerul depinde de prezenţa impurităţilor ; se poate presupune că impurităţile metalice joacă rolul de catalizatori de oxidare.

Fenolul este o substanţă toxică ; prezenţa de sute de fracţiuni de miligram de fenol într-un litru de aer duce la otrăviri cronice generale. În afară de aceasta, fenolul, în cazul unei acţiuni de lungă durată, produce eczemă şi formarea de pete albe pe piele (anemia pielei). În caz de arsuri, produse de acţiunea prelungită a fenolului, trebuie să se spele locul respectiv cu alcool.

Crezolul există sub formă de trei izomeri : *o*-, *m*- şi *p*-crezoli. Amestecul tehnic al acestor izomeri, tricrezolul, fierbe în limitele 180—205 °C, are greutatea specifică 1,044 gf/cm³ (la 150 °C), este solubil în alcool, eter şi soluţie de leşii caustice ; este puţin solubil în apă, 2,5 părţi de tricrezol în 100 părţi apă. Proprietăţile individuale ale crezolilor izomeri, sînt arătate în tabela 2.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 2

Proprietățile crezolilor izomeri

Izomerii	Conținutul în tricrezol %	Greutatea specifică gf/cm³	Temperatura de fierbere °C	Temperatura de topire °C
o-Crezol	35–40	1,0415 (d_4^{25})	190,9	30,8
m-Crezol	35–40	1,0341 (d_4^{20})	202,2	11,9
p-Crezol	25–30	1,034 ($d_4^{17,7}$)[1]	202,1	34,8

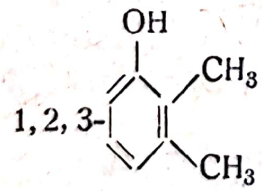
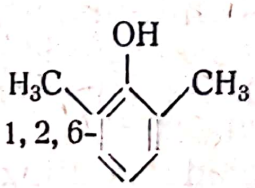
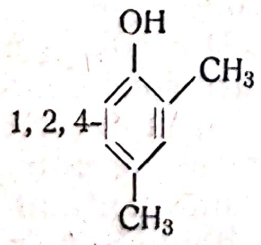
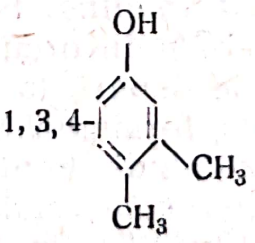
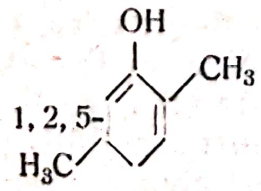
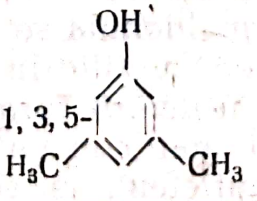
[1]) Datele pentru lichidul suprarăcit

Crezolii, analog cu fenolul, sînt substanțe toxice. Provoacă arsuri, iar vaporii lor irită mucoasele căilor respiratorii și a ochilor.

Xilenolul, sau dimetilfenolul, există în șase forme izomere. Xilenolul tehnic, amestecul de xilenoli izomeri, este un lichid uleios, vîscos, de culoare maro, cu greutatea specifică 1,035—1,040 gf/cm³ (la 15 °C) ; este solubil într-o soluție apoasă de sodă caustică de 10%. Proprietățile izomerilor individuali de xilenoli sînt arătate în tabela 3.

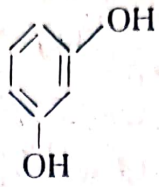
TABELA 3

Proprietățile xilenolilor izomeri

Xilenolii	Temperatura de topire °C	Temperatura de fierbere °C	Xilenolii	Temperatura de topire °C	Temperatura de fierbere °C
 1, 2, 3-	75	218	 1, 2, 6-	49	203
 1, 2, 4-	26	211,5	 1, 3, 4-	62,5	225
 1, 2, 5-	74,5	213,5	 1, 3, 5-	68	219,5

Scanned with OKEN Scanner

Rezorcina sau *m*-dihidroxibenzenul este o substanță solidă, cristalină cu formula :



se topește la 110 °C și fierbe la 276,5 °C ; greutatea specifică d_4^{15} este 1,285 gf/cm³. Rezorcina intră ușor și energic în reacție cu halogenii, acizii sulfuric și azotic. Rezorcina are utilizare largă în industria de coloranți, ca antiseptic și de asemenea în industria de medicamente.

Rezorcina prezintă un interes deosebit pentru fabricarea rășinilor de condensare de calitate superioară și a cleiurilor pentru încleierea la rece a placajului și a metalelor ; de asemenea în calitate de liant se utilizează pentru acoperirile cu lacuri și vopsele și acoperirile cu materiale plastice.

Cleiurile, pe baza rășinilor rezorcinice posedă proprietăți de adeziune înalte și au o mare rezistență la lipire.

ALDEHIDE

Formaldehida

Formaldehida CH_2O cea mai simplă din aldehidele alifatice este un gaz incolor, sufocant, cu miros specific, pronunțat, și care provoacă lăcrimare. La răcire, formaldehida se transformă într-un lichid cu temperatura de fierbere —21 °C, care se topește la —92 °C, iar la —93 °C se solidifică într-o masă densă, albă cristalină ; greutatea specifică este 0,8153 gf/cm³ (la 20 °C).

Formaldehida se utilizează în special sub formă de soluție apoasă — *formalină*. Formalina conține 33—40% în volume, sau 30—37% în greutate formaldehidă. Din soluțiile de formaldehidă se separă la depozitare reziduuri sfărîmicioase de polimeri de formaldehidă, care rețin o cantitate importantă de formaldehidă. Pentru a înlătura formarea de polimeri solizi, formalina comercială se livrează cu un conținut de 7—12% alcool metilic. În timpul iernii cînd depunerea polimerilor de formaldehidă se petrece mai intens decît vara, conținutul de alcool metilic în formol se ridică pînă la 13—15%.

În cazul utilizării formaldehidei este rațional a se întrebuința formol mai concentrat (50—55%) pentru stabilizarea căruia este suficient să se adauge 1,5—2% alcool metilic.

Scanned with OKEN Scanner

Acțiunea de stabilizator al alcoolului metilic se explică probabil prin reacția sa cu formaldehida hidratată (metilenglicol) cu formarea de acetal, care descompun ușor formaldehida. Pentru stabilizarea soluțiilor de formaldehidă se pot utiliza de asemenea alcoolii etilic, propilic, izopropilic, glicoli, glicerina, ureea și melamina.

Pentru obținerea rășinilor formaldehidice pure, în industria de materiale plastice poate să-și găsească aplicarea para-formaldehida sau „paraformul", amestec de polimeri înalți și o moleculă mică de formaldehidă, de compoziția : $(CH_2O)_n$. Paraformul este o pulbere amorfă care conține circa 7% apă de adsorbție și care se descompune la încălzire cu formare de CH_2O. Temperatura de topire a paraformului este de 150—160 °C ; la încălzirea pînă la 100 °C sublimă parțial. În apă rece, alcool și eter, paraformul este practic insolubil ; este solubil în soluțiile calde de leșii și acizi diluați.

De obicei paraformul se obține din formol prin distilare cu apă sub vacuum, urmată de o uscare a precipitatului alb format.

La utilizarea tehnică a paraformului se determină conținutul de CH_2O, de cloruri și sulfiți și de asemenea cantitatea de reziduu uscat la 105 °C.

Formaldehida se obține în special prin oxidarea alcoolului metilic și a metanului. Metodele de obținere a formaldehidei din oxid de carbon, acetaldehidă și acid formic nu au căpătat o răspîndire largă din cauza complexității procesului tehnologic, a materiei prime scumpe și deficitare și a randamentelor mici de formaldehidă.

Obținerea formaldehidei prin oxidarea alcoolului metilic. De obicei pentru fabricarea formaldehidei se utilizează alcool metilic sintetic și nu cel provenit din distilarea lemnului.

Alcoolul metilic se oxidează cu oxigen în prezența argintului și au loc următoarele reacții :

1. Oxidarea alcoolului metilic

$$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow HCHO + H_2O + 38\ kcal$$

cu dehidrogenarea concomitentă a acestuia.

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2 - 20\ kcal$$

2. Oxidarea mai înaintată a alcoolului metilic cu formarea parțială de acid formic :

$$CH_3OH + O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

3. Oxidarea mai înaintată a alcoolului metilic cu formare de bioxid de carbon:

$$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

4. Dehidrogenarea parţială a alcoolului cu separare de oxid de carbon:

$$CH_3OH \rightleftarrows CO + 2H_2$$

Hidrogenul care se separă ca rezultat al reacţiilor de la punctul (1) şi (4) reduce alcoolul metilic pînă la metan:

$$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + 58\ kcal$$

şi parţial se oxidează cu oxigen cu formare de apă:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + 58\ kcal$$

Sub acţiunea temperaturii înalte poate să aibă loc o descompunere parţială a formaldehidei după reacţiile:

$$HCHO \rightleftarrows CO + H_2$$

$$HCHO \rightarrow C + H_2O$$

Reacţiile au loc prin oxidarea catalitică a alcoolului metilic, fapt confirmat de compoziţia gazelor rezultate şi bilanţul termic.

Oxidarea alcoolului metilic poate să aibă loc sub vid sau sub presiune. În prezent răspîndirea cea mai largă a căpătat-o metoda de fabricare a formaldehidei sub vid.

În fig. 2 este reprezentată schema tehnologică tip, de obţinere industrială a formaldehidei prin oxidarea catalitică a alcoolului metilic sub vid.

Alcoolul metilic se diluează cu apă în vasele de măsură *1*, sau cu soluţie apoasă diluată de alcool metilic pînă la o concentraţie de aproximativ 65% în scopul creării condiţiilor standard pentru oxidarea catalitică. Soluţia de alcool preparată, intră prin filtrele *2* şi preîncălzitorul *3*, în evaporatorul de alcool *4*, prevăzut cu barbotor pentru aer. Nivelul alcoolului în evaporatorul de alcool este menţinut tot timpul constant; evaporarea are loc la o presiune remanentă de 140 mm col. Hg. şi temperatura de 45—48 °C în curent de aer purificat în prealabil.

Amestecul de alcool-aer care conţine în medie 1 g alcool la 1 l de aer, 0,21—0,25 l oxigen la 1 g alcool, trece prin opritorul de flăcări, se încălzeşte suplimentar în preîncălzitorul *5* pînă la temperatura de reacţie şi intră în reactorul *6* din cupru.

Captarea formaldehidei şi a alcoolului metilic nereacţionat din gazele de contact se efectuează în sistemul de absorbţie (fig. 2), care constă din scruberul *12* şi răcitoarele *15*. Amestecul de vapori şi gaz de compoziţia indicată mai sus, răcit în răcitorul preliminar pînă la 125—130 °C, intră în spaţiul intertubular al răcitorului cu barbotare *9*, cu o

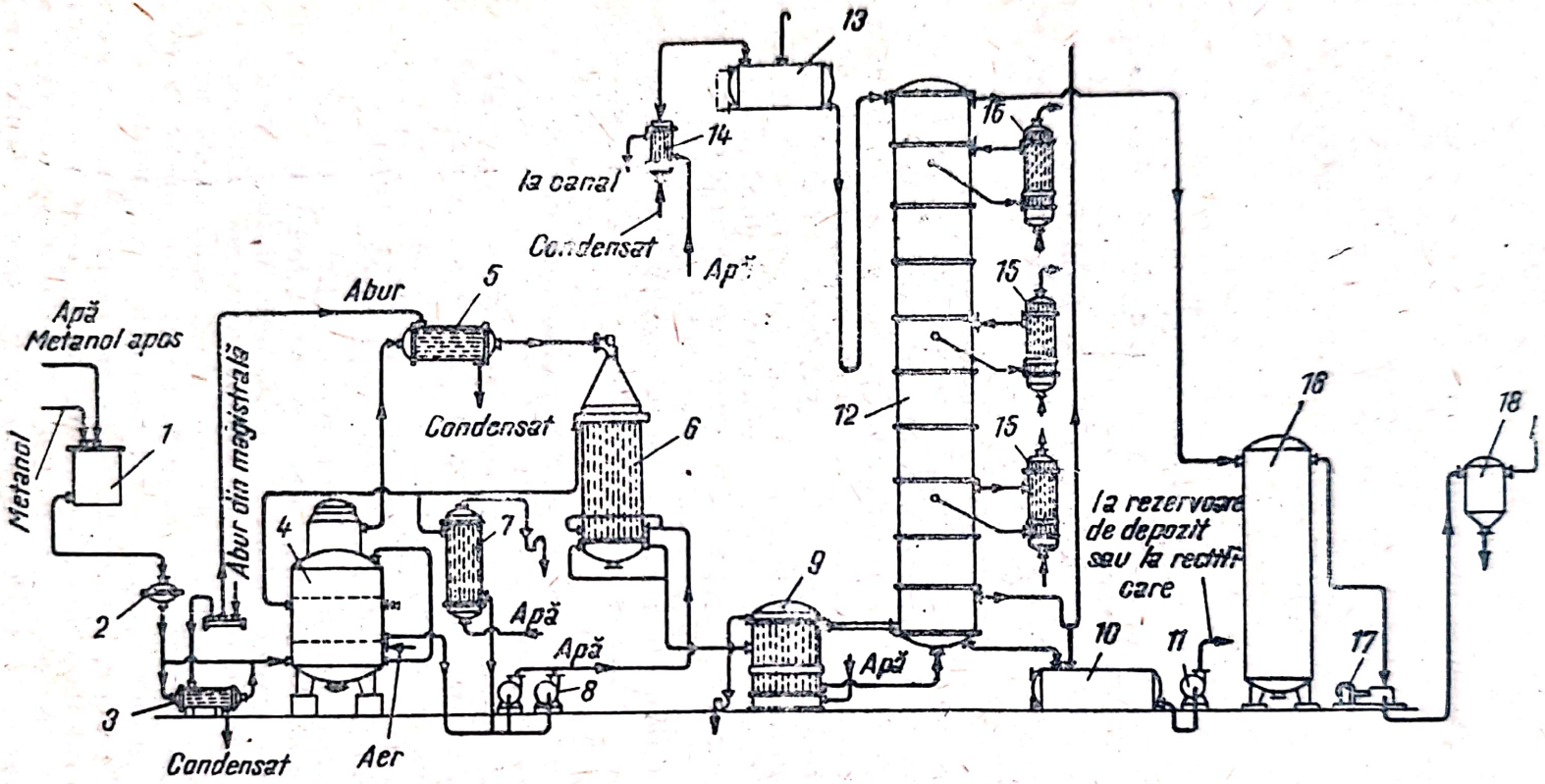


Fig. 2. Schema de obținere pe cale industrială a formaldehidei prin metoda de oxidare catalitică a alcoolului metilic cu oxigenul din aer, sub vacuum :

1 — vase de măsurat alcool ; *2* — filtre ; *3* — preîncălzitor ; *4* — evaporator de alcool ; *5* — preîncălzitor ; *6* — aparat de reacție ; *7* — răcitor ; *8* — pompe centrifuge ; *9* — răcitor cu barbotare ; *10* — colector de formol ; *11* — pompă centrifugă ; *12* — scruber ; *13* — vas de presiune ; *14* — răcitor ; *15* — răcitoare ; *16* — rezervor ; *17* — pompă de vacuum ; *18* — separator de ulei.

suprafață de răcire pînă la 150—175 m². În spațiul intertubular al acestui răcitor se scurge de asemenea lichidul de blază al scruberului *12*, care este formol cu impuritate de metanol. Prin țevile răcitorului circulă apa de răcire.

Gazele de reacție barbotează printr-un strat de lichid în spațiul intertubular al răcitorului *9*; cea mai mare parte de formaldehidă și alcool metilic se absoarbe în lichid și are loc concentrarea formolului, care se scurge din scruberul *12*. Acesta este prevăzut cu talere și este stropit cu condensatul din vasul de presiune *13*, sau cu apă purificată cu rășini schimbătoare de ioni de impuritățile minerale și care absoarbe formaldehida și nu absoarbe gazele necondensate. Debitul de stropire se reglează în așa fel ca să se asigure conținutul cerut de formaldehidă 33—37% în formol. Condensatul care intră pentru stropirea scruberului se răcește în prealabil în răcitorul *14*, pentru ridicarea coeficientului de absorbție. Temperatura lichidului pe talerele de răcire ale scruberului 12, se menține în limitele 20—25 °C. Pentru aceasta la trei sau patru talere așezate la diferite înălțimi ale scruberului se cuplează răcitoarele *15* prin care circulă lichidul de stropire.

Formolul colectat se pompează din colectorul *10* cu pompa centrifugă *11* la rectificare, pentru extragerea alcoolului metilic sau se pompează la depozit.

Gazele inerte necondensate și neabsorbite în scruberul *12* se evacuează prin rezervorul *16* și pompa de vacuum *17*, în atmosferă, sub formă de gaze reziduale, trecînd prin separatorul de ulei *18*.

După schema dată, căldura de reacție, care se separă în aparatul de reacție, se folosește pentru încălzirea evaporatorului de alcool. Aceasta se realizează prin recircularea apei cu ajutorul pompelor centrifuge *8*, prin răcitorul de reacție preliminar și evaporatorul de alcool. Pentru reglarea temperaturii apei se montează răcitorul *7*.

Reactorul din fig. 3 constă din partea conică superioară, reactorul propriu zis și răcitorul cilindric de „contact preliminar".

La partea inferioară a conului pe grătare speciale din segmenți, se așază stratul de catalizator (argint granulat sau argint pe suport de piatră ponce.)

Partea superioară a aparatului prin care se introduce amestecul de alcool-aer este construită sub formă de con, ceea ce asigură o repartizare uniformă a curentului de amestec pe întreaga suprafață a catalizatorului. La partea superioară a conului se montează un vizor special, prin care se observă mersul procesului.

În regimul de lucru catalizatorul se încălzește și dă o lumină de culoare roșie-închisă. După schimbarea culorii sau după iluminarea neuniformă a catalizatorului se poate aprecia mersul procesului.

Reactorul este legat etanș de răcitorul tubular de contact preliminar, formînd un aparat unitar. Răcitorul este destinat pentru răcirea rapidă a gazelor de contact și întreruperea conversiei ulterioare de metanol. În cazul cînd răcitorul lipsește sau are o suprafață mică, gazele de reacție se răcesc repede și procesele de oxidare pot să meargă prea adînc cu formarea unei cantități mari de produse secundare.

Din cauza reacției puternice exoterme, căldura care este preluată de apă în răcitorul de contact preliminar se folosește pentru încălzirea evaporatorului de alcool *4*, (v. fig. 2). Căldura în exces poate să fie evacuată în răcitorul *7*, sau folosită pentru alte scopuri. Pentru preîntîmpinarea supraîncălzirii catalizatorului se montează uneori în partea cilindrică a reactorului țevi de tipul „Field" destinate pentru preluarea căldurii din zona de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

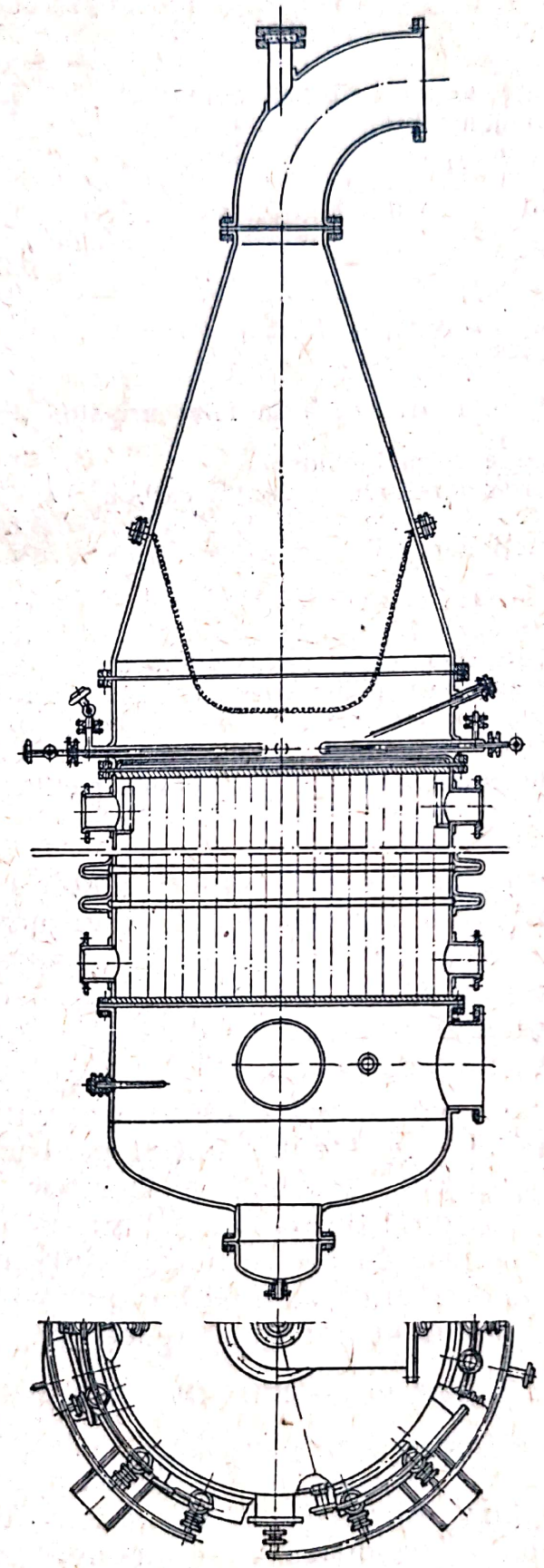


Fig. 3. Aparatul de contact pentru oxidarea alcoolului metilic.

Scanned with OKEN Scanner

Gazele de reacție au următoarea compoziție (în % volum) :

Formaldehidă	20,8
Vapori de apă	15,6
Vapori de alcool și produși secundari	13,2
Gaze necondensate	50,4
din care :	
CO_2	1,5—2
CO	0,1—0,15
CH_4	0,15—0,5
H_2	9,0—11,0
N_2	36,0—38,0
alte gaze	0,05

Alcoolul metilic se repartizează în felul următor (în %) :

pentru formarea formaldehidei	55
pentru formarea gazelor care conțin carbon, CO_2, CO, CH_4 și altele	8
rămîne nereacționat	37
din care :	
rămîne în formolul tehnic	15,4— 9
se folosește sub formă rectificată pentru preîntîmpinarea polimerizării	15,6—22
pierderi la prelucrare cu gazele	6

Randamentul de transformare a alcoolului metilic după datele practice este de 86%.

Obținerea formaldehidei din metan. Materia primă principală pentru fabricarea formaldehidei o formează metanul și gazele naturale, care conțin metan. Conținutul de metan în unele gaze naturale atinge 90—98%. Gazele cu un conținut mai mic de metan se obțin ca produse secundare la cocsificarea huilei și la cracarea petrolului.

Metoda cea mai economică și de viitor pentru obținerea metanolului produsului intermediar inițial pentru sinteza formaldehidei este cracarea termică a gazelor naturale la 1 400—1 500 °C, în prezență de oxigen tehnic. Gazele naturale care conțin metan se trec cu viteză mare printr-un arzător de construcție specială, pentru ca să aibă loc o ardere incompletă a metanului. În acest caz au loc două reacții principale :

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$$

$$2CH_4 \rightarrow CH \equiv CH + 3H_2$$

Din gazul de apă obținut ($CO + H_2$) se sintetizează metanolul. Gazul de apă se formează cu randament mare la obținerea concomitentă a materiei prime prețioase pentru sinteza

Scanned with OKEN Scanner

organică — acetilena. Prin oxidarea catalitică a metanolului la 500—600 °C cu oxigenul din aer se obține formaldehida.

Una din metodele de obținere a formaldehidei din metan sau din gazele care conțin metan, propusă de N. N. Semenov constă în *oxidarea directă a metanului* pînă la formaldehidă la temperatura de 570 °C, în prezență de oxizi de azot.

Formaldehida poate fi de asemenea obținută din gazele care conțin metan, prin transformarea metanului în clorură de metilen și hidroliza ulterioară a acesteia.

Obținerea formaldehidei prin oxidarea etenei. Există cîteva metode de obținere a formaldehidei prin oxidarea etenei. Metodele constau în: amestecul care conține de exemplu, 85% în volume etenă și 15% în volume oxigen se trece la o temperatură de 375 °C deasupra unor catalizatori inerți (argilă arsă, impregnată cu H_3BO_3 sau H_3PO_4) sau la temperatura ceva mai mare de 100 °C printr-un turn umplut cu bucăți de piatră ponce impregnată cu $KMnO_4$ sau $KClO_3$. În acest ultim caz randamentul de formaldehidă este de 70—80%, formîndu-se concomitent 15—20% glicol (calculat la etena reacționată).

Acetaldehida

Acetaldehida CH_3-CHO este un lichid incolor cu miros neplăcut, care are o acțiune somniferă; temperatura de fierbere este 20,8 °C; temperatura de topire 123,50, greutatea specifică 0,792 gf/cm³ (la 20 °C). Acetaldehida este solubilă în apă, alcool și eter. Pentru separarea ei din soluțiile apoase se adaugă clorură de calciu.

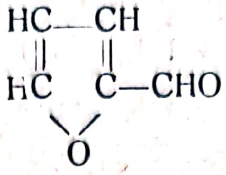
Acetaldehida se polimerizează cu ușurință, ceea ce are loc cu separarea unei cantități mari de căldură. În prezența unei cantități mici de acid sulfuric, ea formează un trimer para-aldehida sau tetramer meta-aldehida. Para-aldehida este un lichid incolor, temperatura de fierbere 124 °C; meta-aldehida este o substanță cristalină care sublimează la 112—115 °C, fără să se topească, dar cu o depolimerizare parțială. La depozitare meta-aldehida se transformă treptat în para-aldehidă.

Din acetaldehidă se pot obține poliacetaldehide — polimeri cu o rezistență mare la temperatură și cu indici fizico-mecanici buni. La temperaturi înalte de policondensare se obțin în străinătate, pe baza acetaldehidei, rășini fenol-aldehidice.

Scanned with OKEN Scanner

Furfurolul

Furfurolul (α-furilaldehida) este derivatul cel mai important al furanului și reprezintă o aldehidă heterociclică cu structura :

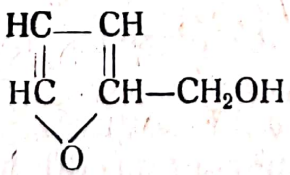


Este un lichid incolor cu miros plăcut, care fierbe la 161,7 °C și congelează la —36,5 °C ; greutatea specifică 1,1598 gf/cm^3. Furfurolul se distilă bine cu vapori de apă și este solubil în alcoolii etilic și metilic, eter și acetonă. Solubilitatea lui în apă este de 9%, la 13 °C. La depozitare furfurolul în contact cu aerul se închide la culoare și se polimerizează ; pentru stabilizarea lui se utilizează hidrochinona sau paraformaldehida.

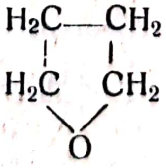
Metoda principală de fabricare a furfurolului o formează hidroliza diverselor deșeuri ale industriei agricole, care conțin pentozani (tărîțe, coji de floarea soarelui, paie, coceni de porumb, turte oleaginoase etc.).

Hidroliza are loc în autoclave sub presiune, la temperatură mai mare de 100 °C. Furfurolul poate fi obținut de asemenea prin hidroliza lemnului și a turbei.

Datorită existenței legăturilor duble și a grupei aldehidice, furfurolul are o capacitate de reacție mare. Ca o formă de materie primă independentă, furfurolul poate fi utilizat pentru fabricarea rășinilor de condensare și a prafurilor de presare, iar alcoolul furilic obținut din acesta, cu formula :



se utilizează pentru obținerea cleiurilor furilice. Din furfurol se poate obține tetrahidrofuranul, cu formula,



care se formează prin faza de formare a diclorbutanului $(CH_2)_4Cl_2$ în nitrilul adipic $(CH_2)_4(CN)_2$, din care se obține mai

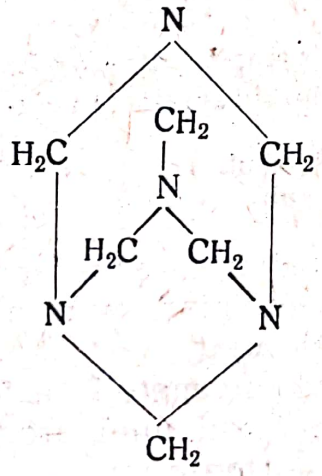
Scanned with OKEN Scanner

departe hexametilen-diamina $H_2N(CH_2)_6NH_2$ și acidul adipic $HOOC(CH_2)_4COOH$, produse intermediare inițiale în fabricarea fibrei poliamidice, nailon. Din tetrahidrofuran se poate obține de asemenea 1,4-butandiol $HO(CH_2)_4OH$, produs intermediar pentru sinteza poliuretanilor. În afară de aceasta, plecînd de la furfurol se poate obține anhidrida maleică utilizată în fabricarea rășinilor poliesterice pentru lacuri și materiale plastice.

HEXAMETILENTETRAMINA (UROTROPINA)

Hexametilentetramina, denumită de obicei în tehnică urotropină, se prezintă în stare pură sub formă de cristale albe lucioase de formă hexagonală, fără miros, cu un gust dulce-arzător.

$(CH_2)_6N_4$ sau



La încălzire urotropina sublimează fără topire ; la încălzire pînă la 230 °C se volatilizează repede, formează un fum alb și se depune pe suprafețe reci sub forma de eflorescență, de granule mici sau de cristale aciculare. La 150 °C în timp de 10 h sublimează de la 70 pînă la 100% urotropină. La un vacuum înaintat, sublimarea începe chiar la temperatura obișnuită și se accelerează sensibil la încălzirea pînă la 70 °C. S-a stabilit că sublimarea urotropinei la presiunea atmosferică conduce la descompunerea ei. Utilizarea vacuumului la sublimare înlătură descompunerea.

Urotropina se dizolvă bine în apă (81 părți gravimetrice în 100 părți gravimetrice apă) ; solubilitatea în apă rece este ceva mai mică decît în cea caldă ; se solubilizează de asemenea în cloroform, sulfură de carbon, acizi slabi, mai puțin în alcool etilic ; este insolubilă în eter. Soluțiile de urotropină au o reacție slab alcalină. La încălzirea cu acizi se descompune cu formare de formaldehidă, de exemplu :

$$(CH_2)_6N_4 + 2H_2SO_4 + 6H_2O = 6CH_2O + 2(NH_4)_2SO_4$$

Această reacție se utilizează pe scară largă pentru determinarea cantitativă a urotropinei.

Urotropina este suficient de stabilă față de leșiile diluate, dar la o încălzire îndelungată în mediu alcalin la temperaturi apropiate de 100 °C formează produse fuzibile, analoge rășinilor. Urotropina uscată poate să ardă formînd o flacără albăstruie nefumegîndă. Pulberea de urotropină, în special în amestec cu substanțe care conțin carbon, formează un amestec exploziv.

Urotropina tehnică, conform GOST 1381-42 trebuie să se prezinte sub formă de praf cristalin, alb pentru calitatea superioară, alb sau slab gălbui, pentru calitatea I-a, și galben sau maro — pentru calitatea a II-a. În ceea ce privește compoziția există următoarele cerințe:

	Calitate superioară	I-a	II-a
Conținutul $(CH_2)_6N_4$, % peste	97,5	97,5	97
Conținutul de substanțe nevolatile, %, sub	0,05	0,15	0,30
Umiditate, %, sub	2,5	2,5	2,5
Cenușa, %, sub	0,03	0,03	0,12

În industrie urotropina se obține prin condensarea formaldehidei cu amoniac, prin metodele în fază lichidă, fază gazoasă sau combinat.

Cea mai veche metodă este *metoda în faza lichidă*, utilizată numai în cazul unei producții mici și care în prezent și-a pierdut importanța sa.

Cea mai actuală este metoda continuă de fabricare a urotropinei în *fază gazoasă*.

Schema principială de fabricare a urotropinei prin metoda în fază gazoasă este arătată în fig. 4.

Formaldehida obținută în aparatul obișnuit de contact, evitînd sistemul de absorbție, intră în reactorul *1*, unde se aduce de asemenea amoniacul, obținut prin distilarea apei amoniacale în coloana de rectificare, montată special în instalație. Formaldehida intră în reactor prin aparatul de barbotare cu pîlnie, iar amoniacul, prin barbotorul inelar, dispus sub primul.

Înainte de începerea procesului se încarcă în reactor o cantitate anumită de soluție saturată de urotropină, în așa fel ca înălțimea coloanei de lichid, deasupra aparatelor de barbotare să fie de circa 1 m. În procesul de funcționare, nivelul se menține cu un regulator special. Reactorul este legat printr-o țeavă barometrică cu rezervorul de recepție *2*, un vas vertical cu amestecător. Formaldehida și amoniacul barbotînd prin stratul de soluție saturată de urotropină, reacționează cu formare de urotropină și separare de apă. Procesul are loc în reactor, la 70 °C și presiunea remanentă de 350 mm col. Hg. Urotropina, pe măsura formării se separă din soluția saturată, sub formă de cristale, care intră continuu în vasul de recepție, legat cu două aparate denumite „de tulburare" *3*,

care lucrează în paralel și destinația cărora este de a menține pulpa de urotropină în stare de suspensie. Aparatele sînt înzestrate cu agitatoare elice.

Amestecul de cristale de urotropină și soluție mumă în proporție de 1 : 9, intră din rezervor într-unul din aparatele de tulburare. Separarea cristalelor de soluția mumă se efectuează în centrifugele 4, din care urotropina se repartizează în buncăre și se ambalează. Soluția mumă, după purificare și filtrare se reintroduce în reactor.

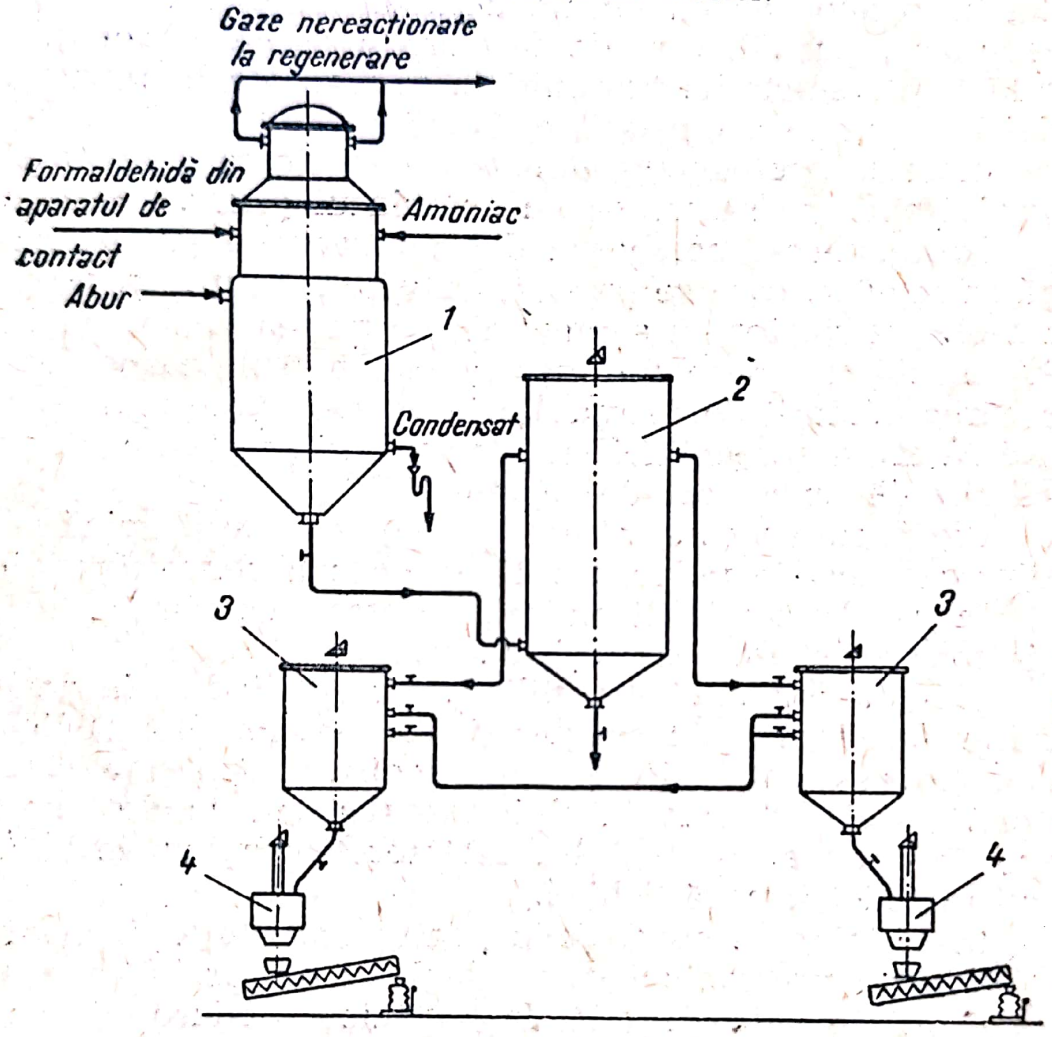


Fig. 4. Schema de fabricare a urotropinei prin metoda în fază gazoasă :
1 — reactor cu funcționare continuă ; 2 — rezervor de recepție sub vacuum ; 3 — aparate de sedimentare ; 4 — centrifuge.

Gazele nereacționate din reactor intră în sistemul de absorbție, care se compune din trei scrubere pentru captarea alcoolului metilic. După neutralizare, alcoolul metilic este dirijat la rectificare.

Metoda în fază gazoasă are un randament mare și este deosebit de economică, în special dacă amoniacul se obține la locul de fabricare a urotropinei. În acest caz se exclude necesitatea de a avea o instalație specială pentru antrenarea amoniacului din apa amoniacală și prin urmare se micșorează consumul de abur. În afară de aceasta se exclude transportul

Scanned with OKEN Scanner

materiei prime cu amoniacul care conține 75% apă. Datorită procesului continuu, în cazul regimului stabilit se obține un produs de calitate înaltă la consumuri minime de materie primă.

Dezavantajele metodei în fază gazoasă sînt: complexitatea schemei tehnologice de fabricație, pierderile de căldură, datorită gazelor necondensate care antrenează formaldehidă și amoniac, posibilitatea de formare a paraformaldehidei în conductele magistrale, tulburări în regimul de lucru al instalației, ca urmare a creșterii rezistenței.

În cazul *metodei combinate* de fabricare a urotropinei, formolul apos se saturează cu amoniacul gazos.

Formalina se pompează din rezervor cu pompa centrifugă în reactor, care se prezintă sub forma unui aparat vertical înalt, cu răcitor cu serpentină. La partea de jos a reactorului există un barbotor pentru amoniacul gazos. Pentru preluarea căldurii de reacție, în interiorul aparatului se montează în afara serpentinei cu apă un răcitor suplimentar prin care circulă amestecul de reacție.

Procesele de concentrare a soluției de urotropină și cristalizarea acesteia nu se deosebesc de cele descrise anterior.

În cazul necesității obținerii urotropinei uscate, aceasta se introduce în uscătoare sub vacuum.

Metoda combinată se utilizează rar în industrie, deși are o serie de avantaje în comparație cu metoda în fază lichidă, ca un consum mai mic de abur pentru evaporarea soluției, datorită utilizării amoniacului gazos și un randament mai mare de produs — 96% din cel teoretic în loc de 93% în cazul metodei în fază lichidă.

Materialul de construcție pentru aparatură și conducte, în fabricația urotropinei este oțelul (OL3), iar în cazul cînd există cerințe speciale față de puritatea produsului se utilizează oțel aliat. Este de dorit să se utilizeze conducte din aluminiu pentru formaldehidă (pînă la reactor). Utilizarea aparaturii din cupru nu este admisă, întrucît amoniacul acționează agresiv asupra cuprului și urotropina se impurifică cu produsele de coroziune.

DEPOZITAREA ȘI PREGĂTIREA MATERIEI PRIME PENTRU FABRICAREA RĂȘINILOR FENOL-ALDEHIDICE

În fabricarea rășinilor fenol-aldehidice o mare importanță o prezintă calitatea și omogenitatea materiei prime. În legătură cu aceasta este necesară o organizare rațională a gospodăriei de depozitare.

Scanned with OKEN Scanner

Toate tipurile de materie primă, care intră în uzină în partide mici separate trebuie să fie amestecate în partide mari uniforme și să fie depozitate în rezervoare corespunzătoare.

Rezervoarele de depozit pentru fenol sînt prevăzute cu izolație termică și cu serpentine cu abur pentru menținerea temperaturii fenolului topit peste 60 °C. Pentru a crea omogenitatea materiei prime se montează în depozite pompe de recirculare centrifuge sau cu roți dințate, care lucrează în circuit închis. Aceleași pompe transportă materia primă din rezervoarele de depozit, în vasele de măsură.

Pompele de recirculare sînt prevăzute cu robinete de scurgere pentru scurgerea fenolului în cazul întreruperilor în funcționarea instalației, în scopul evitării cristalizării acestuia în pompă și de asemenea cu instalații de încălzire electrică, care se cuplează înainte de pornirea pompei.

Pentru depozitarea formolului se utilizează rezervoare închise cu încălzire și agitator mecanic. Formolul nu trebuie să vină în contact cu fierul și aluminiu oxidat.

La pregătirea și depozitarea materiei prime trebuie să fie îndepărtate toate cauzele care pot să producă impurificare acesteia. Din această cauză, trebuie să se aleagă materiale corespunzătoare pentru aparatură și conducte. Astfel, pentru depozitarea fenolului topit și a formolului este de dorit să se utilizeze aluminiul de calitate A-1 sau oțel inoxidabil. Conductele pentru această materie primă trebuie să fie de asemenea din aluminiu, din oțel inoxidabil sau din materiale plastice speciale.

În unele cazuri, se admite depozitarea crezolului și a fenolului în cisterne de oțel.

La fabricarea rășinilor fenol-aldehidice se utilizează în cea mai mare parte fenol fără apă în stare topită sau sub formă de soluție concentrată în formol. Utilizarea soluției apoase de fenol nu este de dorit, întrucît în acest caz se micșorează productivitatea aparaturii de reacție de fabricare a rășinilor.

Fenolul cristalin se aduce de obicei în fabricile de materiale plastice în butoaie de oțel zincat cu capacitatea de 100 kg.

Cantitățile mari de fenol se transportă în cisterne de cale ferată sau autocisterne speciale încălzite. Nu se exclude posibilitatea de transport a fenolului pe distanțe mici în

Scanned with OKEN Scanner

cisterne neîncălzite, dar cu izolație termică. Materialul cisternei trebuie să fie rezistent la acțiunea crezolului.

La descărcarea fenolului din butoaie, el este topit cu abur sau cu fenol topit, sau prin încălzirea lor, în camere sau băi.

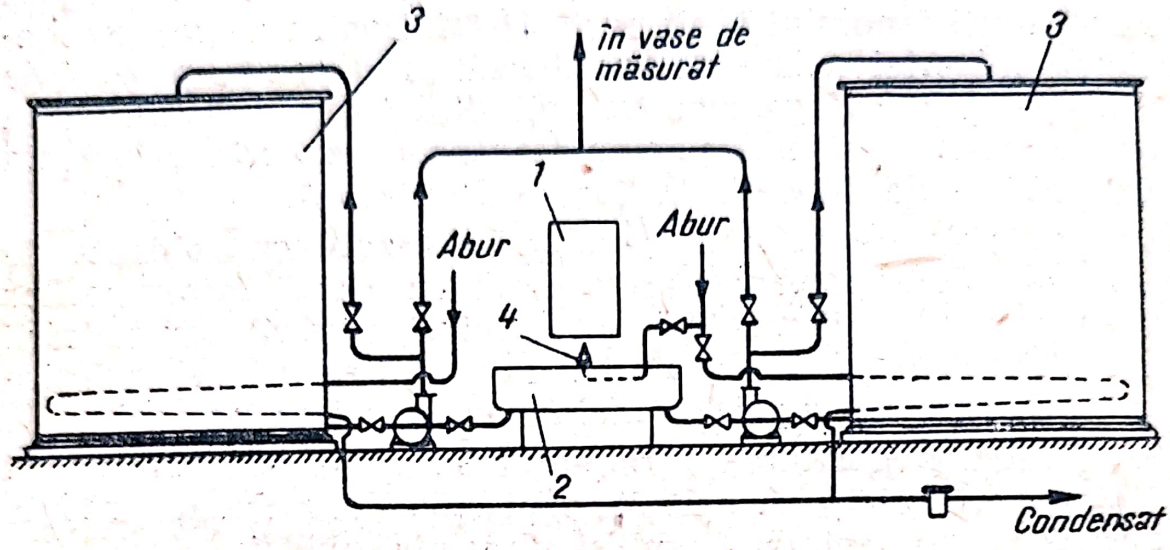


Fig. 5. Schema instalației pentru topirea fenolului cu abur viu :
1 — butoi cu fenol ; 2 — baie ; 3 — rezervoarele pentru fenol ; 4 — duza de abur.

Operațiile principale de pregătire a materiei prime la fabricarea rășinilor fenol-aldehidice sînt topirea fenolilor și standardizarea întregii materii prime lichide.

În fig. 5 este reprezentată schema instalației pentru topirea fenolului cu abur. În butoaiele cu fenol, prin duza *4* se introduce abur saturat. Fenolul topit împreună cu condensatul se scurge în baia 2, din care fenolul se pompează cu pompe într-unul din rezervoarele de depozit *3*.

Pentru topire (fig. 6), butoaiele cu fenolul în cristale se așază cu orificiile în jos pe vagonetul *2*, instalat în camera *3*. Sub cameră este amplasată baia cu serpentine cu abur, în care se află fenol lichid, încălzit cu 30—40 °C mai mult decît temperatura de topire. Fenolul lichid din rezervoarele de depozit *4* se introduce în băi cu pompa centrifugă pe conducta montată sub vagonet și se refulează prin duze în orificiile butoaielor. Fenolul topit se scurge din butoaie în baie și mai departe se pompează în rezervorul de depozit *4*.

În fig. 7 este reprezentată schema instalației pentru topirea fenolului în cameră sau baie. Butoaiele cu fenolul în cristale sînt ridicate cu ajutorul scripetului *5*, (care se deplasează pe monorai) se așază cu orificiile în sus în camera

sau baia *2* încălzită cu apă caldă. Fenolul topit se evacuează din butoaie cu un furtun elastic, în rezervorul de recepție *3*, din care se pompează în rezervorul de depozit *4*.

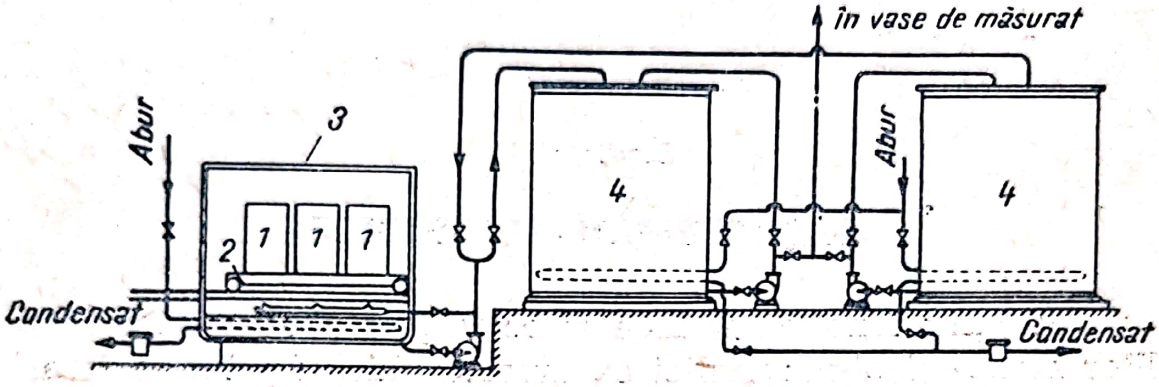


Fig. 6. Schema instalației pentru topirea fenolului cu fenol topit:
1 — butoaie cu fenol; *2* — vagonet; *3* — cameră; *4* — rezervoare pentru fenol.

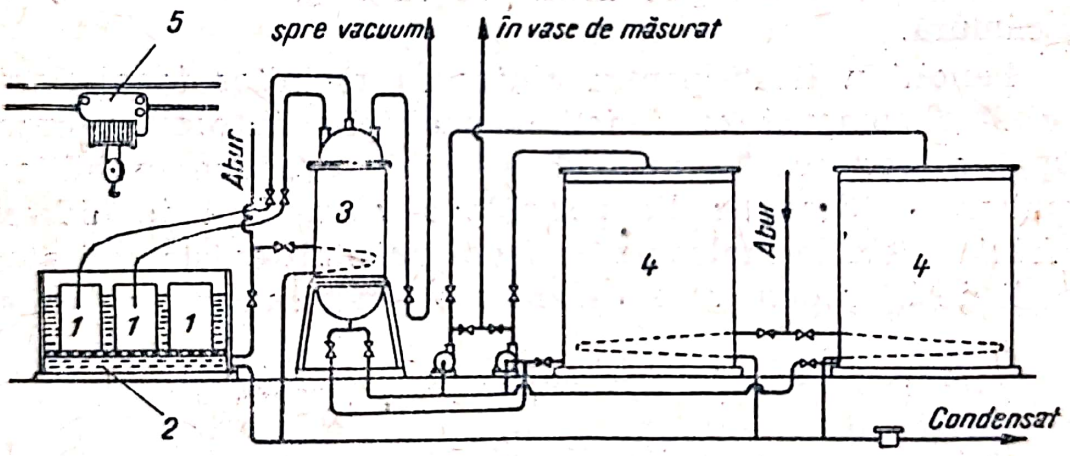


Fig. 7. Schema instalației pentru topirea fenolului în cameră sau baie:
1 — butoaie cu fenol; *2* — cameră sau baie; *3* — rezervor de recepție sub vacuum; *4* — rezervoare pentru fenol; *5* — scripete pentru încărcarea butoaielor cu fenol.

Pentru fabricarea fenoplastelor turnate, colorate în nuanțe deschise, este de dorit ca să se utilizeze fenolul proaspăt distilat.

Scanned with OKEN Scanner

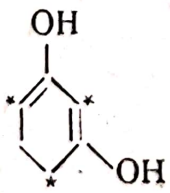
Capitolul II

RĂȘINI FENOL-ALDEHIDICE

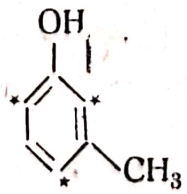
Răşinile fenol-aldehidice se obţin prin condensarea fenolilor mono- şi bi-hidroxilici cu diverse aldehide din seria alifatică, aromatică şi heterociclică. Aceste reacţii de condensare sînt catalitice şi sînt însoţite de degajare de căldură. În unele cazuri ele pot avea loc la frig şi fără degajare de căldură.

Fenolii utilizaţi pentru obţinerea răşinilor fenol-aldehidice sînt compuşi cu funcţiuni multiple, întrucît prezenţa grupei hidroxilice în nucleul benzenic produce mobilitatea atomilor de hidrogen din poziţiile *o*- şi *p*- faţă de hidroxil. În felul acesta în moleculă de fenol obişnuit există trei atomi mobili de hidrogen, ceea ce creează posibilitatea de formare

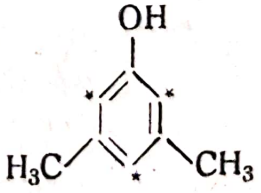
a produselor de condensare cu structură spaţială tridimensională. Poziţiile *o*- şi *p*- rămîn nesubstituite şi cu capacitate de reacţie şi în moleculele de rezorcină (1,3-dihidroxibenzen), *m*-crezol şi *m*-xilenol simetric (3,5-dimetil-1-hidroxibenzen) :



rezorcina

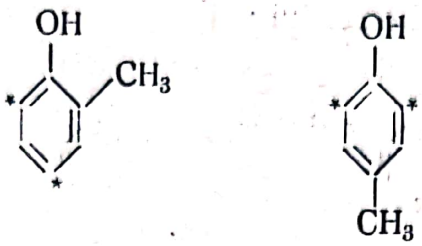


m-crezol



m-xilenol simetric

În moleculele o- și *p*-crezolilor există numai cîte doi atomi mobili de hidrogen:



De aceea la condensarea acestor fenoli cu aldehide nu se obțin produse valoroase cu structură spațială.

În funcție de raportul dintre fenol și aldehidă și în funcție de faptul dacă condensarea are loc în prezență de catalizator acid sau bazic se obțin rășini de două tipuri: 1) termoplastice, sau novolacuri și 2) termoreactive sau rezolice.

Rășinile novolacuri se obțin prin condensarea aldehidelor cu fenol în exces, în prezența în special a catalizatorilor acizi. Aceste rășini își păstrează fuzibilitatea și solubilitatea în cazul unei depozitări de lungă durată și de asemenea la încălzirea pînă la 200—250 °C.

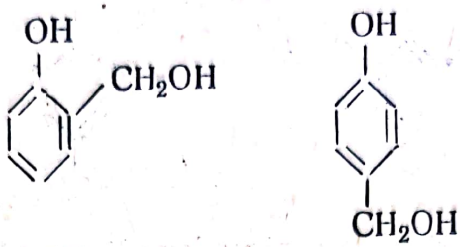
Rășinile rezolice obținute prin condensarea fenolului cu aldehidă în exces, în prezență de catalizatori bazici sau acizi sînt capabile să treacă în stare nefuzibilă și insolubilă la încălzire și la rece.

Încă de către primii cercetători ai rășinilor fenol-aldehidice s-a stabilit că novolacul se formează în mediu acid în exces de fenol față de raportul cu formaldehida. Backeland a considerat că rășinile cu caracter de novolac se formează în prezența acizilor tari în raporturi molare limită de fenol și formaldehidă de 15 : 14. Pentru alte aldehide (acetică, butirică, furfurol, benzoică) proporțiile dintre fenol și aldehidă pot varia în limite largi și în prezența acizilor tari; chiar la un exces mare de aldehidă, se obțin rășini fuzibile și solubile.

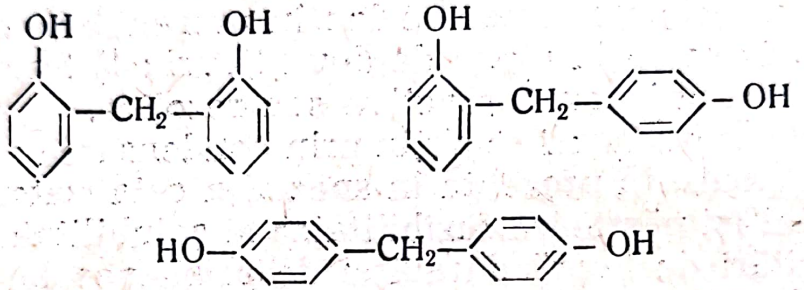
Dacă la condensarea fenolului cu formaldehida în proporții molare de 15 : 14 se utilizează în calitate de catalizator o bază (amoniac) tare sau slabă, se obține o rășină, care cu tot conținutul însemnat de fenol liber este termoreactivă, adică este capabilă să treacă prin încălzire într-o stare nefuzibilă și insolubilă. Totuși, la un exces apreciabil de fenol (20—25%), ca, de exemplu, la condensarea a 2 moli fenol și 1 mol formaldehidă, independent de caracterul catalizatorului utilizat se obțin novolacuri termoplastice. Ultimele cercetări, efectuate în acest domeniu, au arătat că, caracterul rășinilor care se formează la condensarea fenolului cu aldehidele, este determinat în special de proporția molară a componenților inițiali.

Scanned with OKEN Scanner

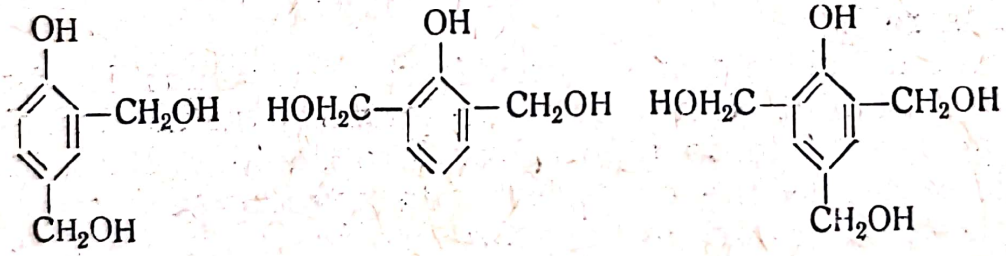
Structura răşinilor fenol-formaldehidice. În faza iniţială de condensare a fenolului cu formaldehida se formează mai întîi alcooli hidroxibenzilici :



La un exces de fenol, alcoolii hidroxibenzilici se transformă imediat în dihidroxi difenilmetani :

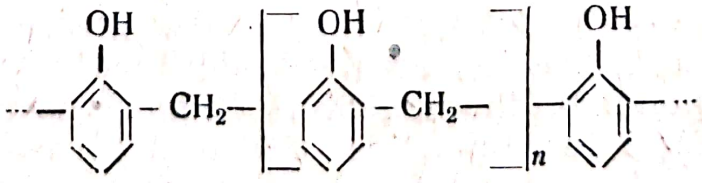


La un exces de formaldehidă, împreună cu alcoolii hidroxibenzilici se pot forma de asemenea di- şi trimetilol-derivaţi ai fenolului :



Aceste produse iniţiale de condensare au fost separate sub formă cristalină încă în 1872.

În condiţiile de obţinere a novolacului, adică la raporturi între fenol şi formaldehidă corespunzătoare excesului de fenol faţă de raportul echimolecular, condensarea ulterioară a dihidroxi-difenil-metanului format iniţial, conduce la formarea polimer homologilor liniari, în care nucleele de fenol sînt legate prin grupe metilenice ca de exemplu :



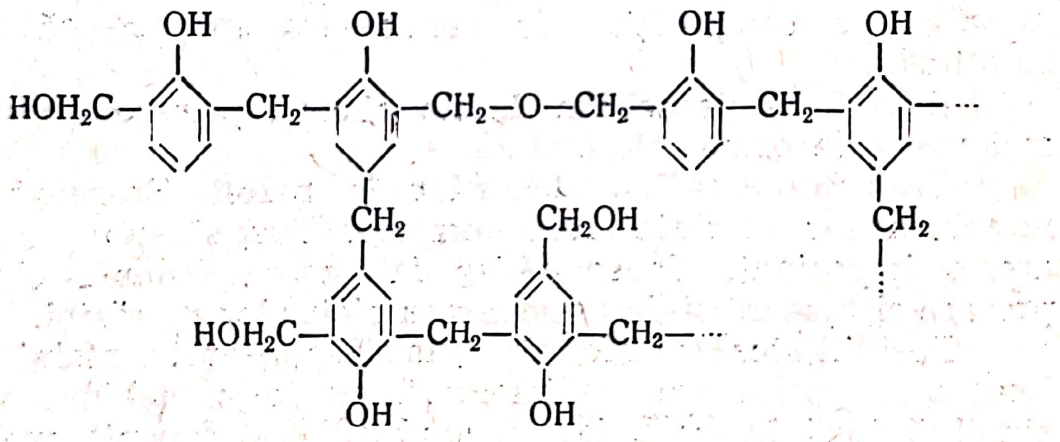
O astfel de structură a novolacului este recunoscută unanim în prezent. Totuşi, o serie de cercetători consideră

că în afara legăturilor metilenice, în novolacuri pot exista și legături dimetileneterice —CH_2—O—CH_2—. Backeland a stabilit experimental că din 14 moli de alcool *o*-hidroxibenzilic și 1 mol de fenol se formează la încălzire novolac identic ca la condensarea a 15 moli de fenol și 14 moli de formaldehidă în prezență de acid clorhidric:

$$14C_7H_8O_2 + C_6H_5OH \rightarrow \text{novolac} + 13H_2O$$
$$15C_6H_5OH + 14CH_2O \rightarrow \text{novolac} + 13H_2O$$

Aceasta înseamnă că grupa metilol a alcoolului *o*-hidroxibenzilic reacționează cu fenolul analog cu formaldehida liberă. Rășinile rezolice, obținute pe calea condensării fenolului cu formaldehidă în exces, cînd produsele de condensare inițială sînt di și trimetilolfenoli, au o structură liniară ramificată. În acest caz nucleele de fenol pot fi legate atît prin punți dimetileneterice, cît și prin punți metilenice. La temperatură înaltă, legăturile dimetileneterice trec în legături metilenice, dar chiar și în rășina solidificată o parte din legăturile de esteri dimetileneterice se păstrează.

Structura rezolului poate fi reprezentată schematic de exemplu, astfel:



Prezența grupelor metilolice libere explică capacitatea rezolului de a se transforma ulterior într-o stare nefuzibilă și insolubilă.

În prezent o serie de cercetători au arătat că în rășinile fenol-formaldehidice, în special în cele rezolice, datorită prezenței în moleculele rășinii a grupelor hidroxilice și metilolice există un mare număr de legături de hidrogen.

Hulch și alți cercetători consideră că în procesul de condensare în mediu alcalin, legăturile de hidrogen produc o oarecare stabilizare a alcoolilor hidroxibenzilici. Distrugerea legăturii de hidrogen de exemplu, la încălzire accelerează procesul ulterior de condensare.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 4

Răşini de tip novolac şi de tip rezol

Raporturile molare ale componenţilor iniţiali	Greutatea moleculară (crioscopică)	Conţinutul de grupe OH (după Verley) %	Compoziţia elementară, %		
			C	H	O
Răşini de tip novolac (catalizator HCl)					
$2C_6H_5OH+CH_2O$	273–286	15,4–15,8	77,6	6,4	15,9–16,0
$7C_6H_5OH+6CH_2O$	581–610	15,7–16,4	78,8–79,0	6,0	15,0–15,2
$15C_6H_5OH+14CH_2O$	463–1 216	–	77,9–78,0	5,8–6,0	16,1–16,2
$14C_7H_8O_2+C_6H_5OH$	–	–	78,1–78,2	5,6–5,7	16,0–16,2
Răşina rezolică (catalizator NaOH)					
$5C_6H_5OH+6CH_2O$	–	20,0	72,5	6,0	21,5

În tabela 4 sînt date caracteristicile novolacurilor, obţinute la diverse proporţii ale componenţilor iniţiali şi a rezolului. După cum se vede din tabelă, greutatea moleculară a novolacurilor depinde esenţial de raportul componenţilor iniţiali, iar compoziţia lor elementară aproape că nu se modifică.

Rezolii se deosebesc de novolacuri printr-un conţinut mai mare de grupe hidroxilice.

Transformarea novolacurilor în rezoli. Transformarea novolacurilor în răşini rezol-termoreactive şi apoi în rezite are o importanţă deosebită în fabricarea fenoplastelor de presare şi turnare şi de asemenea a cleiurilor de răşini.

Posibilitatea transformării novolacurilor în răşini rezolice, prin prelucrare suplimentară cu formaldehida, a fost stabilită încă în 1907, iar în anul 1911 a devenit cunoscut faptul că această transformare poate fi realizată cu ajutorul hexametilentetraminei.

Există trei metode de transformare a novolacurilor în rezoli :

1) transformarea în rezoli a novolacurilor lichide, solubile în formol de 30—40% ; această metodă are o importanţă practică pentru fabricarea cleiurilor ;

2) transformarea în rezoli a novolacurilor solide ;

3) transformarea novolacurilor în rezoli şi în rezite în prezenţă de substanţe de umplutură.

Novolacurile se transformă în rezoli prin reacţie cu formaldehida sau cu derivaţii acesteia, care posedă o grupă

Scanned with OKEN Scanner

metilenică activă. Aldehidele avînd structura R—CHO (unde R este un alchil sau aril) nu formează la condensarea cu fenolii grupe metilolice și nu pot fi folosite pentru solidificarea novolacurilor. În prezența acizilor tari, transformarea novolacului în rezoli poate avea loc la rece; în prezența bazelor la rece se transformă în rezoli numai novolacurile obținute prin condensarea rezorcinei cu formaldehida.

Un exemplu caracteristic de prelucrare a novolacului lichid și cu moleculă mică, în rezoli și în rezită îl constituie una din primele variante ale metodei industriale de obținere a carbolitului turnat. După această metodă 2 moli de fenol se condensează cu 1 mol de formaldehidă în prezența acizilor sulfonici de proveniență petrolieră. După separarea apei reziduale fenolice, gudronul apos, conținînd 15—20% apă și o parte din acizii sulfonici, se evaporă la temperatura de cel mult 102—105 °C. În masa lichidă obținută, care este o rășină cu moleculă mică și care conține fenol liber și sulfoacizi, după răcire se introduce o a doua cantitate de formol de 37—40%, se amestecă cu grijă sub vacuum (pentru îndepărtarea aerului și a formaldehidei gazoase), apoi se toarnă în forme. Această rășină se folosește de asemenea pentru încleierea lemnului și impregnarea materialelor ceramice poroase.

Novolacul cu moleculă mică, obținut prin condensarea a 2 moli de fenol și 1 mol de formaldehidă, conține circa 20—25% fenol liber și se transformă în rășină rezolică la adăugarea de formol în prezență de acizi sau baze.

Novolacul cu moleculă mai mare se obține prin condensarea a 7 moli de fenol și 6 moli de formaldehidă. După deshidratare la o temperatură de cel mult 102—105 °C, ea conține 3—7% fenol liber și se prezintă sub formă de masă vîscoasă semilichidă, solubilă în alcool, acetonă, eter dietilic și amestec de alcool cu benzen, dar insolubilă în hidrocarburi și nu formează soluție cu formol de 37%. Pentru a obține o soluție uniformă a acestei rășini în formol, trebuie să se adauge o cantitate însemnată de alcool sau să se introducă o cantitate oarecare dintr-o bază tare pentru transformarea fenolului liber în fenolat, ceea ce favorizează peptizarea rășinii. La o încălzire ulterioară (peste 140—160 °C) această rășină trece în stare solidă.

Novolacurile solide pot fi transformate în cele rezolice prin tratare suplimentară cu formaldehidă în soluție alcoolică în prezență de catalizator corespunzător. În acest caz se poate utiliza formaldehida gazoasă, trioximetilena și alți poli-

Scanned with OKEN Scanner

meri solizi ai formaldehidei și de asemenea hexametilentetramina. O mare importanță o au metodele uscate de transformare a novolacurilor în rezoli, care constau în topirea rășinilor măcinate mărunt cu hexametilentetramină sau cu polimeri solizi de formaldehidă în stare de dispersie fină.

La obținerea amestecurilor de presare din novolacuri și materiale de umplutură, după metoda uscată cu valț sau cu șnec, se utilizează hexametilentetramina, care și-a găsit aplicarea în acest domeniu din anul 1921—1922.

La încălzirea novolacului cu hexametilentetramina în forma de presare, la temperatura de 170—180 °C și presiunea de 200—250 kgf/cm^2, hexametilentetramina în prezență de novolacuri cu caracter acid se scindează cu formare de grupe dimetileniminice —CH_2—NH—CH_2—, care leagă catenele liniare ale novolacului. La temperaturi mai înalte legăturile dimetileniminice trec în legături metilenice cu scindare în amoniac, ceea ce este cu totul de nedorit, întrucît poate fi provocată coroziunea armăturilor metalice. Încercarea de a lega amoniacul în obiectele care se presează cu unele anhidride ale acizilor nu a dat rezultate pozitive. De aceea, tot mai des se ridică problema utilizării polimerilor de formaldehidă în locul hexametilentetraminei.

Solidificarea rășinilor fenol-formaldehidice. Novolacurile sînt termoplastice, adică nu se solidifică nici la depozitare îndelungată, nici la încălzirea pînă la 200—250 °C. După introducerea unei cantități suplimentare de formaldehidă și de asemenea de hexametilentetramină, ele capătă proprietatea de a se solidifica.

Încălzirea rășinilor rezolice termoreactive este însoțită de solidificarea lor, adică trecerea într-o stare infuzibilă și insolubilă. În acest caz au loc trei faze caracteristice :

I. Faza A. În această fază rășina se denumește rezol și se prezintă sub forma unui produs cu moleculă mică, care se topește la încălzire și se solubilizează într-o serie de solvenți polari (alcool, acetonă).

II. Faza B. Rășina în faza B, denumită rezitol, este numai parțial solubilă în solvenți și se umflă puternic în alcool și acetonă ; în stare încălzită (pînă la 100—120 °C) ea capătă proprietatea de a se întinde în fire elastice, care la răcire devin casante, fragile și se sfărîmă ușor. Rezitolii reprezintă un amestec de rezol cu produse macromoleculare, infuzibile și insolubile. În faza rezitol rășina poate să rămînă un timp îndelungat, ceea ce este necesar pentru prelucrarea rășinilor în obiecte.

Scanned with OKEN Scanner

III. Faza C. Faza de rezită, care se caracterizează prin formarea în rășină a structurii spațiale tridimensionale.

Practic rezita este un produs infuzibil și insolubil. El conține o cantitate mică de rășini cu moleculă mică, solubile, fenol liber și formaldehidă.

În tabela 5 se indică caracteristicile diverselor rășini în diferite faze de policondensare după valoarea cifrelor de brom determinate prin metoda lui G. S. Petrov.

TABELA 5

Caracteristicile rășinilor în diverse faze de solidificare

Rășinile			Cifrele de brom ale rășinilor		
Denumirea	Raportul dintre componenți	Catalizatorul	Faza A (Rezol)	Faza B (Rezitol)	Faza C (Rezită)
Carbolit turnat	$6C_6H_5OH+7CH_2O$	$(CH_3CO)_2O$ și acizi sulfonici (contact)	136,0	6,94 (timpul de solidificare 246 h la 15–30 °C)	1–2 (temperatura finală 120 °C)
Bachelită	$6C_6H_5OH+7CH_2O$	NH_4OH	105,0	83,0 (timpul de solidificare 16 h la 80 °C)	3–6 (temperatura finală 120 °C)
Neoleicorit	$C_6H_5OH+2CH_2O$	NaOH și acid lactic	108,5	44,7 (timpul de solidificare 20 h la 65 °C)	4–10 (temperatura finală 120 °C)

Pentru diversele tipuri de rezoli care se caracterizează în special printr-un timp diferit de menținere în faza B, se pot alege condițiile cele mai favorabile de solidificare și în felul acesta se determină domeniul utilizării lor tehnice.

Viteza și gradul de solidificare a rășinilor pot fi determinate atît prin metode chimice, cît și fizico-chimice. Din metodele fizico-chimice face parte determinarea vitezei de solidificare a rășinilor cu aparatele de măsurat plasticitatea, de diverse sisteme și care permit de a se studia deformarea polimerilor într-o gamă largă de temperaturi, tensiuni și timp. Pe baza datelor privind comportarea la deformare a rășinii se pot trage concluzii asupra structurii ei și se pot observa schimbările de structură în procesul de solidificare.

Scanned with OKEN Scanner

În procesul de solidificare a rezolilor, la încălzire se separă în special vapori de apă, care se formează ca rezultat al reacției grupelor metilolice. Separarea formaldehidei care se poate forma ca rezultat al scindării grupelor metilolice are loc numai într-un grad neînsemnat. În fig. 8, se arată modul brusc în care se micșorează conținutul de grupe metilolice în rășină la solidificarea acesteia.

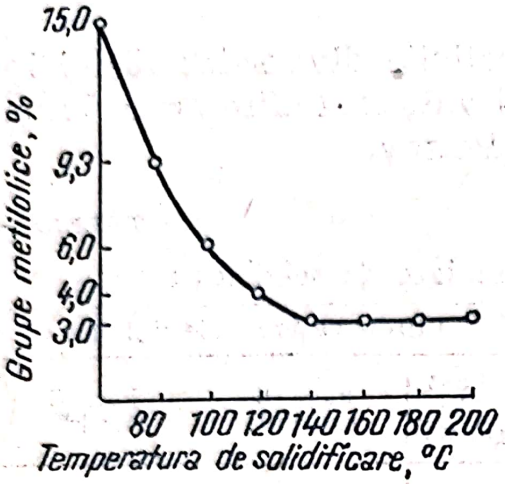


Fig. 8. Variația conținutului de grupe metilolice din rășina fenol-aldehidică în funcție de temperatura de solidificare.

Fenoplastele tehnice infuzibile și insolubile conțin de obicei o oarecare cantitate de produse de condensare cu moleculă mică.

Pentru efectuarea unei condensări avansate și obținere de fenoplaste, care să conțină o cantitate minimă de fenol liber și de produse cu moleculă mică, este necesar ca să se aleagă raporturile molare ale componenților inițiali și catalizatori speciali. Solidificarea rășinii trebuie să fie efectuată la o anumită temperatură și presiune.

Din datele tabelei 6, se vede că compoziția elementară a rezitei se găsește într-o oarecare dependență față de raporturile molare de fenol și formaldehidă, luate pentru condensare.

TABELA 6

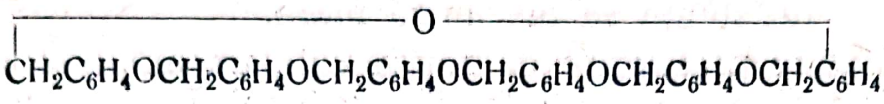
Dependența compoziției elementare a rezitelor de raportul molar al componenților inițiali

Raportul componenților	Catalizatorul	Compoziția elementară, %			
		C	H	O	N
$6C_6H_4(OH)CH_2OH+CH_2O$	NH_3	77,48	5,96	16,66	—
$6C_6H_5OH+7CH_2O$	NH_3	78,26	5,39	16,41	0,05
$5C_6H_5OH+2CH_2O$	$NaOH+CH_3CH(OH)COOH$	71,19	5,42	23,39	—
$6C_6H_5OH+0,3(CH_2)_6N_4$	fără	74,28	6,62	16,19	2,91

Teoriile relativ la rășinile fenol-formaldehidice. Backeland în anul 1919 a emis ipoteza că produsul care se for-

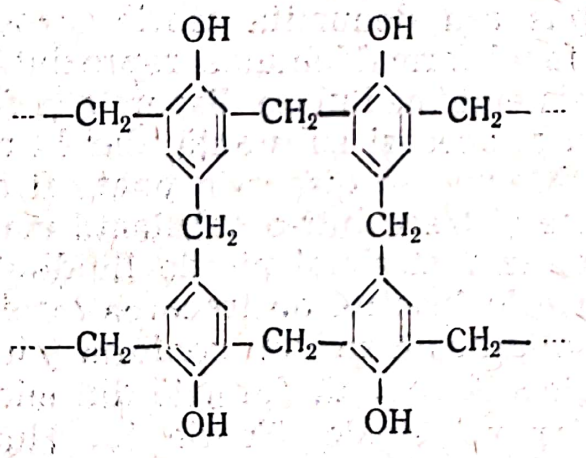
Scanned with OKEN Scanner

mează la condensarea rezolică a fenolului cu formaldehida are următoarea structură.

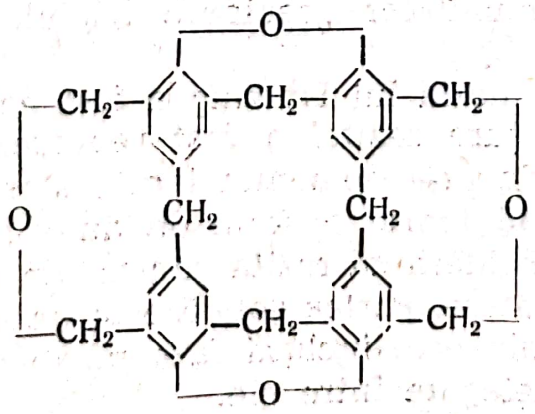


Totuși, această formulă nu a oferit posibilitatea de a explica proprietatea rășinii de a trece în stare infuzibilă și insolubilă. În legătură cu aceasta Backeland și Bender au emis în anul 1925 o nouă ipoteză conform căreia produsul intermediar de condensare a fenolului cu formaldehida în prezența bazelor este hidroxifenil-fenoximetan, care formează cu formaldehida un compus nesaturat capabil să se polimerizeze ulterior. Această teorie însă nu poate fi considerată ca fondată, întrucît în mediu alcalin, în faza inițială de condensare a fenolului cu formaldehida au fost separați alcoolii hidroxibenzilici și nu hidroxifenil-fenoximetani.

După părerea lui Kebner, rășina în fază de rezită constă din catene liniare lungi, legate prin punți metilenice :



Raschig a presupus că rezita propriu-zisă se prezintă sub forma unui compus cu moleculă mică, în care există punți de oxigen, care se formează din reacția hidroxililor fenolici și metilolici :



Totuşi, formula Raschig nu este în concordanţă cu compoziţia elementară a rezitei şi în afară de aceasta nu poate să explice rezistenţa sa mecanică mare.

Scheiber presupune că rezita este un amestec de compuşi liniari cu o lungime diferită a catenei. Rezita, după părerea lui are o structură reticulară şi este o macromoleculă, în care legăturile primare dintre catenele liniare sînt formate din grupe metilenice, iar cele secundare reprezintă legături de hidrogen. După părerea lui A. A. Wanscheidt, insolubilitatea rezitelor în alcali se explică nu prin absenţa în acestea a hidroxililor fenolici, ci prin greutatea moleculară mare. Wanscheidt a confirmat experimental prezenţa în rezită a hidroxililor fenolici liberi şi parţial a grupelor metilolice.

G. S. Petrov consideră că rezita are structura cărbunelui, întrucît încălzirea ei pînă la temperatura de peste 1 000—1 200 °C în absenţa aerului duce la formarea unei cantităţi mari de cocs. O serie de cercetători au emis teorii fizico-coloidale de structură a răşinilor fenol-formaldehidice. Astfel, Huwing a propus aşa denumita teorie „izogelică" conform căreia răşinile fenol-formaldehidice reprezintă sisteme coloidale. În aceste sisteme mediul de dispersie şi faza de dispersie constau din una şi aceeaşi substanţă, dar la un grad de condensare diferit. Mediul de dispersie poate fi supus unei condensări ulterioare şi trece într-o substanţă mai condensată — izogel. În acest caz materialul pierde fluiditatea sa, iar solidificarea răşinii este însoţită de trecerea fazei lichide în fază solidă. Răşina solidificată rezitul, conform părerii lui Huwing este o macromoleculă enormă, formată din micelii, legate prin forţele valenţelor principale. Teoria lui Huwing nu poate totuşi să explice rezistenţa reală mult mai mică a rezitei în comparaţie cu rezistenţa calculată teoretic, în ipoteza că rezita ar fi construită sub forma unei macromolecule întregi. Această neconcordanţă Huwing a încercat să o explice prin prezenţa aşa denumitelor „sectoare friabile" din structura rezitei.

În afară de teoria lui Huwing a fost emisă teoria, conform căreia structura rezitei a fost reprezentată sub forma unui sistem bifazic (aşa denumita teorie sferocoloidală). Plecînd de la această teorie o serie de autori, printre care şi P. M. Kozlov, consideră că rezita constă din două substanţe: solidă şi de cimentare. Partea solidă este un compus reticular în interiorul căruia este inclusă faza plastică, agregatele de macromolecule nelegate între ele.

Scanned with OKEN Scanner

Teoriile fizico-coloidale propuse nu sînt concludente, întrucît se caută să se explice structura rezitelor cu totul formal, considerîndu-le ca sisteme coloidale obișnuite.

Conform concepțiilor actuale, procesul de solidificare a rășinilor fenol-formaldehidice, care conduce la formarea de produse infuzibile și insolubile, constă în legarea catenelor liniare ale rășinii prin legături transversale, în special prin punți metilenice. În felul acesta, rezita are o structură spațială, iar densitatea rețelei spațiale poate caracteriza gradul de solidificare a rășinii.

L. I. Golubenkov, G. L. Slonimski și V. A. Karghin, au efectuat cercetări asupra proprietăților termomecanice ale rășinilor rezolice fenol-formaldehidice în diverse faze de solidificare. Din datele obținute s-au tras concluziile că în procesul de solidificare, rolul esențial îl joacă reacțiile cu caracter fizic ; în primul rînd, legătura de hidrogen. Ca rezultat al unor asemenea reacții, se formează atît structurile liniare, cît și spațiale.

În faza rezolică moleculele, care posedă o greutate moleculară mică, pot forma pe seama reacțiilor fizice structuri liniare, iar în faza rezitol, cînd greutatea moleculară este mai mare, moleculele se leagă prin legături fizice într-o rețea spațială. De aceea, rezitolii își modifică ușor structura lor, și se solubilizează la temperaturi ridicate în solvenți capabili să formeze legături de hidrogen. În faza de rezită, rețeaua spațială este formată din legături atît fizice, cît și chimice, și de aceea este mult mai stabilă. Totuși, legăturile fizice de hidrogen joacă și aici rolul esențial. Prin aceasta se explică elasticitatea rezitelor, la temperaturi ridicate și tensiuni mari. Legăturile chimice se formează la temperaturi mult mai înalte și la încălzire îndelungată.

RĂȘINI TERMOPLASTICE (NOVOLACURI)

Novolacuri din fenol și formaldehidă

Rășinile novolacuri, fenol-formaldehidice se obțin de obicei prin condensarea fenolului cu formaldehida în exces de fenol. Proporțiile molare ale componenților pot varia, dar în prezența acizilor, raporturile maxime corespund la 15 moli fenoli și 14 moli formaldehidă.

Scanned with OKEN Scanner

În calitate de catalizatori se utilizează atît acizii tari (de exemplu, acid clorhidric), cît și acizi relativ slabi (de exemplu, acid oxalic). Acidul clorhidric se utilizează de obicei în acele cazuri cînd culoarea rășinii tehnice nu are importanță ; acidul oxalic și alți acizi organici se utilizează pentru obținerea de rășini cu nuanțe deschise. Caracterul transformărilor ulterioare ale novolacurilor depind de acidul care se utilizează.

Posibilitatea utilizării a unuia sau a celuilalt catalizator depinde de raportul dintre fenol și formaldehidă și de asemenea de concentrația formaldehidei. De exemplu, la un raport molar de fenol la formaldehidă de 7 : 6 și a utilizării unui formol de 37—40%, acizii tari nu pot fi înlocuiți nici cu baze tari (hidroxizii metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase) nici cu baze slabe (amoniac), întrucît rășinile termoreactive (rezolice) obținute în prezența bazelor conțin o cantitate însemnată de fenol nereacționat.

La un raport molar între fenol și formaldehidă de 2 : 1 adică în cazul unui exces mare de fenol, indiferent de catalizatorul utilizat (acizi sau baze atît tari cît și slabe), se va obține novolac și nu rezol, conținînd 20—25% fenol liber.

Novolacurile deshidratate se deosebesc după temperatura de topire, după conținutul de fenol liber, după greutatea moleculară medie și după solubilitatea într-o serie de solvenți, dintre care și în formol.

La distilarea novolacului, are loc o îndepărtare a fenolului liber și separarea unei cantități oarecare de apă. Ca rezultat al acestui fapt, novolacul cu moleculă mai mare (rezultat din 7 moli de fenol și 6 moli de formaldehidă) pierde fuzibilitatea, solubilitatea se micșorează, și trece într-o stare analogă cu rezitolul ; novolacul cu greutate moleculară mică (rezultat din 2 moli fenol și 1 mol formaldehidă) rămîne solid, fuzibil și solubil.

Novolacul, destinat pentru prepararea amestecurilor de presare, în care intră substanțe de umplutură organice sau minerale și hexametilentetramina, trebuie să aibă o anumită temperatură de înmuiere, să se mărunțească bine pînă la o stare de dispersie fină, să conțină o cantitate minimă de fenol liber și să impregneze bine substanța de umplutură în procesul de vălțuire sau de prelucrare cu șnec. Pentru caracterizarea novolacului, se determină greutatea sa moleculară

Scanned with OKEN Scanner

medie, viscozitatea și fluiditatea și de asemenea compoziția fracțiunilor, proprietățile fracțiunilor, în special capacitatea lor de solidificare.

Novolacul se poate obține de asemenea la o încălzire îndelungată a fenolului, fără catalizator, cu formolul tehnic într-un vas de cuarț. Este posibil că în acest caz, rolul de catalizator îl joacă acidul formic, care este conținut în formol sau care se formează din acesta. Fără catalizator novolacurile au fost obținute de Pollak prin condensarea fenolului cu β-polioximetilen, într-un mediu deshidratat. G. S. Petrov și E. Ia. Golîșev, dezvoltînd lucrările lui Pollak, au obținut de asemenea novolacuri prin condensarea fenolului cu β-polioximetilen, fără catalizator.

Staudinger consideră că proprietatea β-polioximetilenei de a se condensa este condiționată de prezența în aceasta a grupelor terminale SO_3H.

$$HO_3S-O-[CH_2O(CH_2O)_x-CH_2-O-]-H$$

β—polioximetilen

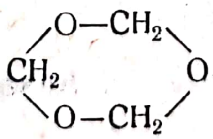
care lipsesc în α-polioximetilen

$$HO-[CH_2-O(CH_2O)_x-CH_2-O-]-H$$

α—polioximetilen

De aceea problema cu privire la prezența sau absența în mediul de reacție a catalizatorului rămîne în cazul dat neclarificată, întrucît la arderea polimerului s-au descoperit urme de cenușă.

Trioximetilenul, la încălzirea cu fenolul formează rășini numai în prezența acizilor, întrucît în aceste condiții are loc deschiderea nucleului



În prezent, sinteza polimerului din formaldehidă, așa denumita poliformaldehida stabilă, se prezintă ca o sinteză de perspectivă. Poliformaldehida este un polimer cristalin cu structură liniară, care se descompune puțin la temperatura de 222 °C și posedă o serie de proprietăți valoroase, care se apropie de proprietățile poliamidelor.

Scanned with OKEN Scanner

Novolacuri din fenol și aldehidă acetică și alte aldehide

La condensarea fenolului cu diverse aldehide ca: acetică, butirică, benzoică, furfurol, se pot obține rășini termoplastice, care sînt analoge în ceea ce privește proprietățile lor cu rășinile fenol-formaldehidice, adică pot reacționa ulterior cu formaldehida trecînd în rășini rezolice și rezite.

Condensarea fenolului cu aldehidele acetică și butirică, conduce la formarea de rășini numai în prezența de acizi tari (de exemplu, acid clorhidric, sulfuric, acizi sulfonici). În prezența însă a acizilor slabi și a bazelor, în condiții obișnuite, de regulă, nu se formează rășini. Se cunosc și excepții. De exemplu, aldehida benzoică nu formează rășini prin condensare cu fenolul în prezența de sodă caustică, dar formează rășini cu aceleași proporții ale componenților, în prezența amoniacului.

Rășinile fenol-furfurolice, care se formează la condensarea 1,5 moli de furfurol cu 2 moli de fenol, în prezența bazelor, posedă aceeași duritate și fragilitate ca și rășinile fenol-formaldehidice, din care se confecționează prafurile de presare. Dacă la aceleași raporturi molare de fenol și furfurol se utilizează în calitate de catalizator un acid tare (de exemplu acidul clorhidric), în cantitate de cel mult 0,1% din fenolul luat, se poate obține o rășină lichidă. La o cantitate mai mare de acid clorhidric, chiar și la un raport de 1 mol fenol la 2 moli de furfurol se formează un gel solid, analog cauciucului, care nu trece într-o rășină casantă, aptă de a se fărîmița la frig. Probabil, furfurolul, sub acțiunea acizilor tari este supus la încălzire nu numai condensării cu fenolul, dar și polimerizării cu formare de compus monomolecular, avînd caracterul de gel elastic.

Novolacuri din fenol și hexametilentetramină

La condensarea fenolului cu hexametilentetramina, în raport de 12 moli fenol la 1 mol hexametilentetramină, se obțin novolacuri:

$$12C_6H_5OH + (CH_2)_6N_4 \rightarrow \text{rășină novolac} + 4NH_3$$

Condensarea poate să decurgă în medii apoase și alcoolice și de asemenea la topirea componenților uscați. Novola-

Scanned with OKEN Scanner

curile obținute conțin azot, probabil sub formă de grupe dimetileniminice — CH_2—NH—CH_2—.

În afară de hexametilentetramină, pentru obținerea diverselor tipuri de rășini fenol-aldehidice se pot utiliza derivații cu azot ai altor aldehide, de exemplu, ai furfurolului, benzenaldehidei, acetaldehidei ș.a.

Novolacuri din fenoli și polizaharide

În afara aldehidelor, pentru obținerea novolacurilor pot fi utilizate polizaharidele și alcoolii polihidroxilici. Au fost încercate de asemenea substanțe, ca glucoza, amidonul, celuloza, glicerina și altele (pentru acest scop s-a utilizat de asemenea lemnul și lignina). Toate aceste substanțe la încălzirea cu fenolul pînă la 130—160 °C în prezență de acizi tari, formează rășini de tip novolac, apte de a se transforma la acțiunea ulterioară a formaldehidei sau a hexametilentetraminei în rășini termoreactive și rezite.

Procesul de formare a rășinii, la condensarea fenolului cu aceste substanțe este puțin studiat, deși asemenea rășini se obțineau în cantități importante în instalațiile industriale.

Novolacuri de tip nou

G. S. Petrov și L. V. Adrianov au obținut prin condensarea fenolului în exces mare de formaldehidă (2—2,5 moli de formaldehidă la 1 mol de fenol) în prezență de acizi tari (clorhidric, sulfuric) rășini cu caracter specific. După îndepărtarea completă (la 150—180 °C) a formaldehidei libere și a urmelor de acid, aceste rășini, analog cu novolacurile, nu se solidificau, dar treceau ușor într-o stare infuzibilă și insolubilă în prezența unei cantități mici de catalizator cu caracter bazic — sodă caustică sau amoniac. Astfel de rășini pot fi utilizate pentru prepararea cleiurilor, materialelor de format pelicule, a fenoplastelor turnate și a materialelor de presare. După cum au arătat G. S. Petrov, A. A. Peșehonov și N. Ia. Tîgankov, la condensarea fenolului cu un exces de formaldehidă (sub formă de soluție apoasă de 15—20%) în prezență de acid oxalic, se obțin de asemenea rășini de tip novolac.

Caracteristicile tehnice ale rășinilor novolacuri sînt arătate în tabela 7.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 7

Condițiile tehnice ale rășinilor de tip novolac

Caracteristici	Rășini pe bază de fracțiune fenolică, fenol, xilenol, amestec de fenol și crezol	Pulbere de (bachelită[1])	Iditol[2])			Rășină anilino-fenolică
			cu fenol pur		cu fracțiune fenolică	
			extra	rezistent la lumină		
Temperatura de picurare după Ubbelhode, °C	96 – 105	105 – 120	–	–	–	90 – 110
Temperatura de înmuiere, °C . . .	–	90	90	90	90	–
Viscozitate după Ostwald	130	–	–	–	93	–
Conținutul de fenol sau crezol liber, % . .	9	5,6	–	–	2,0	–
Conținutul de substanțe care se bromurează, %, max.	–	0,1	2,0	3,0	–	5,0
Conținutul de substanțe insolubile în alcool etilic, %, max. . . .	–	0,2	0,2	0,2	–	–
Culoarea soluției de 30 % în alcool etilic (după scara iodometrică) mg J, max. . .	–	–	27	45	376	–
Conținutul de impurități insolubile, %, max.	–	–	–	–	–	0,5

[1]) Pulberea de bachelită este un amestec măcinat mărunt de rășină novolac fenol-formaldehidică cu urotropina.

[2]) Iditolii — rășini novolacuri fenol-formaldehidice destinate pentru fabricarea lacurilor.

RĂȘINI TERMOREACTIVE REZOLICE

În calitate de materie primă fenolică se utilizează pentru rășinile rezolice fenolul cristalin, tricrezolul, fracțiunea fenolică, xilenolii și amestecurile de fenol cu crezol sau xilenol. Al doilea component este formaldehida (sub formă de soluție apoasă sau polimer solid) sau hexametilentetramina.

De fenolul utilizat depind proprietățile fizico-mecanice și dielectrice ale rășinilor rezolice. Indicii fizico-mecanici cei mai buni, rezistență ridicată la căldură și o viteză mai mare

Scanned with OKEN Scanner

de presare a prafurilor rezolice, se ating la utilizarea fenolului cristalin. Utilizînd tricrezolul se pot obține rășini rezolice cu indici dielectrici ridicați și cu rezistență la apă. Aceasta se poate explica printr-o polaritate redusă a crezolilor în comparație cu fenolul.

Introducerea anilinei la condensarea fenolului cu formaldehida îmbunătățește vizibil proprietățile dielectrice și rezistența la apă a rășinii.

Prezența în tricrezol a fenolilor bifuncționali (*o*- și *p*-crezolilor) favorizează formarea catenelor liniare ceea ce creează condiții mai favorabile pentru relaxarea tensiunilor. Ca rezultat se mărește elasticitatea peliculelor, dar se micșorează viteza de solidificare a rășinii.

În funcție de raporturile molare dintre fenol și formaldehidă, de caracterul bazelor (catalizatorilor) și de concentrația formaldehidei utilizate se pot obține rezoli cu proprietăți diferite. Diferențele se manifestă în primul rînd în viteza de solidificare a rășinii, în proprietățile mecanice și de izolare electrică a rășinilor solidificate, (rezitelor) și de asemenea în aspectul lor exterior (culoarea).

Viteza de solidificare a rezolilor depinde de conținutul lor de grupe metilolice și de fenol liber. Mai repede se solidifică rășinile cu un conținut mic de grupe metilolice. Dacă conținutul grupelor metilolice este însemnat, solidificarea se face mai încet în prezența fenolului liber, întrucît o oarecare parte din grupele metilolice intră în reacție cu fenolul liber și rășina capătă parțial caracter de novolac.

Novolacul format rămîne în complexul de rășină ca un adaos de plastifiere și de întîrziere a solidificării.

O caracteristică a rezolilor o formează compoziția fracțiunilor, greutatea moleculară medie, viteza de solidificare și de asemenea proprietățile fizico-mecanice ale rezitei pure. Combinarea metodelor chimice de cercetare cu cele fizico-chimice dă indicații valoroase asupra proprietăților rășinilor și comportării lor la fabricarea materialelor plastice.

Rezolii pot fi clasificați astfel :

1. Rezolii obținuți prin condensarea fenolului cu formaldehida :

a) în prezența bazelor ;

b) în prezența acizilor ;

c) prin condensare în două și trei trepte : în prima fază în prezența bazelor tari, în faza a doua — în prezența acizilor și în faza a treia — în prezența amoniacului și a aminelor ;

Scanned with OKEN Scanner

d) în prezența sărurilor de metale grele.

2. Rezoli solubili în soluție apoasă de amoniac.

3. Rezoli obținuți prin condensarea fenolului cu hexametilentetramina.

Rezoli obținuți în prezența bazelor

Rășinile din această grupă se obțin prin condensarea cu formaldehida a fenolului, tricrezolului, amestecului de fenol cu xilenolii, în prezența amoniacului și a altor baze slabe. Raportul molar dintre fenol și formaldehidă este de 6 : 7, în care caz se utilizează metoda rapidă de condensare.

În continuare se indică buletinele de analiză a două rășini tehnice deshidratate, obținute prin utilizarea în calitate de catalizator a amoniacului și a sodei caustice :

	Catalizator NH_3	Catalizator NaOH
Conținutul de grupe OH, %	20,0	22,75
Conținutul de grupe metilolice CH_2OH, %	15,0	18,35
Conținutul de fenol liber, %	13,85	12,07
Conținutul de formaldehidă liberă, %	1,84	0,29

La încălzirea pînă la 200 °C, rezolii obținuți în prezența amoniacului trec în stare infuzibilă și insolubilă separîndu-se în același timp în special apă (circa 7,0%), cantități mici de fenol liber (0,21—0,27%) și amoniac.

Rezoli obținuți în prezența acizilor

Condensarea se efectuează în exces de formaldehidă, în prezența acizilor bibazici, grași sau aromatici. Cel mai bine studiați sînt rezolii obținuți prin utilizarea acidului oxalic. Pentru obținerea de rășini termoreactive, care se întăresc ușor, se iau la 1 mol de fenol 2 sau mai mulți moli de formaldehidă (soluție de 37—40%) și 5% acid oxalic.

La condensarea unui mol de fenol cu 2,5 moli de formaldehidă în prezență de 3% acid oxalic, rășina rezolică uscată conține :

Fenol liber	3,5%
Formaldehidă liberă	4,4%

Dacă la condensare se utilizează paraform, care conține 95—95,5% formaldehidă, atunci la un raport molar de fenol și formaldehidă de 1 : 1 în prezență de 0,5% acid oxalic se

Scanned with OKEN Scanner

obțin rășini termoplastice și numai la un raport de 1 mol fenol la 1,5 moli formaldehidă se formează rășini termoreactive.

În prezența acizilor tari, rășinile rezolice termoreactive pot fi obținute și la un raport de fenol și formaldehidă de 1 : 1.

Rezoli obținuți prin condensare în trei trepte

G. S. Petrov și L. K. Svirskaia au obținut, prin condensare în trei trepte, rezoli care se întăresc repede. Prima fază se efectuează în prezența bazelor tari, la un raport molar între fenol și formaldehidă de 1 : 2 și 3—4% NaOH. A doua fază de condensare se efectuează în mediu acid (după reutralizarea cu acid lactic sau ftalic), iar faza a treia constă în tratarea rășinii acide cu amoniac.

Rășina obținută, de culoare galbenă deschis, are o temperatură de înmuiere de 55—69 °C și conține 2,55% fenol liber, 0,67% formaldehidă, 1,31% azot. Conținutul de grupe metilolice atinge 28%. Pentru rezol este caracteristică ușurința relativă de solidificare (turnarea obiectului la 60—70 °C se termină după 20 h). Rezita obținută după solidificare conține 1,52% fenol liber și 0,59% formaldehidă liberă; este stabilă față de acetonă și nu se descompune sub acțiunea unei soluții apoase de sodă caustică de 4%.

Rezoli obținuți în prezența sărurilor de metale grele

Un tip special de rezoli, cu întărire lentă poate fi obținut la condensarea fenolului, sau a crezolilor, cu formaldehida în prezența de acetat de zinc sau plumb.

La o cantitate mică de acetat de zinc sau plumb (0,25—0,5%) se obțin rășini, care se solidifică la introducerea suplimentară de acid sau bază. La o cantitate mare de acetat de zinc sau plumb, rășinile obținute se solidifică fără introducerea suplimentară de catalizator.

Rezolii obținuți din fenol sau crezol, în raporturi obișnuite cu formaldehida, în prezența de acetați de zinc sau plumb în proporții de 3%, au fost încercați în calitate de acoperiri pentru suprafețe metalice. S-a demonstrat că aceste rășini se compoundează bine cu o serie de plastifianți și la introducerea de 10—15% dibutilftalat sau tricrezilfosfat; se solidifică de asemenea ușor prin încălzire pînă la 120 °C, pe suprafețele metalice dînd acoperiri rezistente.

Scanned with OKEN Scanner

În continuare se indică caracteristicile a două tipuri de astfel de rășini, obținute la un raport molar de fenol și formaldehidă de 6 : 7, în prezența de 3% acetați de zinc și plumb :

	[$(CH_3COO)_2$ Zn]	[$(CH_3COO)_2$ Pb]
Conținutul de fenol liber, %	24,06	15,22
Cifra de brom, după Petrov	236,47	170,25

Rezoli solubili în soluție apoasă de amoniac

Rășinile de acest tip au fost obținute de G. S. Petrov și L. S. Scerboi prin condensarea în două trepte a fenolului, cu exces de formaldehidă, în mediu alcalin omogen, urmată de tratarea ulterioară cu soluții apoase de acizi tari, obținîndu-se condensarea suplimentară și coagularea rășinii. Rășina coagulată se spală minuțios cu apă distilată pînă la reacție neutră, apoi se usucă.

Prin condensarea fenolului cu formaldehida în raport de 1 : 2, în prezență de 3% sodă caustică față de greutatea fenolului în timp de 20 h, la temperatura de 50—55 °C, cu prelucrare ulterioară cu 5% acid clorhidric a fost obținută rășina cu următoarea compoziție :

Conținutul de grupe hidroxilice, %	15,2
Conținutul de grupe metilolice, %	22,57
Compoziția elementară, %	
H_2	6,33
C	66,78
O_2	26,89

Rășinile de acest tip nu conțin nici un fel de catalizatori și se solidifică bine prin încălzire atît în stare pură, cît și sub formă de amestecuri cu materiale de umplutură organice și minerale. Ele se dizolvă în soluțiile apoase de amoniac, de diferite concentrații, cu care se pot impregna materialele poroase ; ulterior rășina se poate solidifica. Pe baza acestor rășini se pot obține de asemenea materiale de presare cu substanțe de umplutură cu fibre lungi.

După îndepărtarea apei din soluțiile amoniacale, conținutul de azot în rășină este de 4,3—5,2%. Aceasta înseamnă că prin încălzirea soluției de rășină în amoniac are loc o condensare ulterioară.

Scanned with OKEN Scanner

Răşinile obţinute care conţin azot sînt analoge în multe privinţe cu răşinile obţinute prin condensarea fenolului cu hexametilen-tetramina.

Rezoli obţinuţi prin condensarea fenolului cu hexametilen-tetramina

Fenolul cu hexametilen-tetramina formează aşa numitele *răşini hexafenolice*, care prezintă un interes tehnic deosebit. Răşinile obţinute din produsele iniţiale pure au o culoare de chihlibar, şi această coloraţie nu se modifică sub acţiunea condiţiilor atmosferice, dacă temperatura la contactul cu aerul nu trece peste 80 °C.

Deosebirea caracteristică dintre răşinile termoreactive hexafenolice şi cele fenol-formaldehidice constă în aceea că ele nu sînt solubile în alcool etilic şi se dizolvă uşor în amestecul de alcool, benzen şi acetonă. În ceea ce priveşte compoziţia chimică ele se deosebesc în special prin conţinutul de azot.

Pentru obţinerea răşinilor termoreactive hexafenolice, fenolul se încălzeşte pînă la 130—140 °C cu hexametilen-tetramina solidă, care se adaugă în cantităţi mici. În acest caz se degajează o cantitate mare de amoniac. Condensarea poate fi efectuată de asemenea în alcooli sau soluţii apoase. Importanţa tehnică cea mai mare o au metodele de condensare în soluţii apoase, întrucît în acest caz în locul hexametilen-tetraminei uscate, relativ scumpe, pot fi utilizate soluţiile apoase ale acesteia, obţinute prin reacţia dintre formolul tehnic şi amoniacul lichid sau gazos.

G. S. Petrov şi L. S. Smîrov au studiat condensarea fenolului cu hexametilen-tetramina în diverse condiţii. După datele lor, cantitatea de răşină uscată obţinută prin condensarea fenolului cu soluţia de hexametilen-tetramină 20% (raport molar între fenol şi hexametilen-tetramina de 1 : 0,3) atinge 122% faţă de greutatea fenolului.

La încălzirea răşinilor are loc degajarea azotului (sub formă de amoniac şi metilamină) în următoarele cantităţi :

la 150 °C	0,53—0,60%
la 175 °C	0,80—0,83%
la 200 °C	2,43—2,50%

De aceea conţinutul de azot în răşini sub formă de grupe iminice depinde de temperatura şi durata încălzirii.

Scanned with OKEN Scanner

Răşinile hexafenolice se întăresc la încălzire mai încet decît răşinile rezolice fenol-formaldehidice. De exemplu, la 90—100 °C răşina nu se întăreşte timp de 80 h şi îşi menţine fuzibilitatea şi solubilitatea ; numai după 160 h trece în stare insolubilă. Toate răşinile rezolice fenol-formaldehidice obişnuite, obţinute prin condensarea în prezenţa a unei cantităţi mici de amoniac şi de alte baze se întăresc la 90—100 °C într-un timp mult mai scurt. La încălzirea de placă, pînă la 160—175 °C răşinile hexafenolice se întăresc în timp de 40—60 s. Gradul de solidificare a răşinilor hexafenolice se poate judeca după degajarea amoniacului şi a metilaminei şi de asemenea după conţinutul de azot în răşină, care indică cantitatea de grupe $—CH_2—NH—CH_2—$ care leagă nucleele fenolice.

Rezita obţinută prin întărirea răşinii hexafenolice, la încălzire pînă la 160 °C avea următoarea compoziţie elementară, în % :

C	74,28	N	2,91
H	6,26	O	16,1

Pentru determinarea conţinutului grupelor hidroxilice cu capacitate de reacţie din rezită, rezita poroasă solidificată se trata cu soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu. S-a constatat că în această rezită există 6,3—6,8 % grupe hidroxilice, adică aproximativ tot atîtea cîte au fost găsite de G. S. Petrov şi S. N. Ustinov în rezita obţinută prin întărirea răşinii rezolice sintetizate la un raport dintre fenol şi formaldehidă de 6 : 7 în prezenţă de 1 % amoniac.

Din răşinile hexafenolice, prin presare au fost obţinute fenoplaste transparente cu indici mecanici ridicaţi.

G. S. Petrov şi N. V. Andrianova au condensat pentru obţinerea răşinilor termoreactive fenolul cu topitura de hexametilen-tetramină cu 85 % paraformaldehidă. La topirea de 60 părţi în greutate paraform şi 40 părţi în greutate de hexametilen-tetramină uscată se obţine după răcire şi mărunţire un praf uscat, care dă soluţii apoase de 40—45 %, transparente, dar insolubile în alcool etilic. Pentru obţinerea rezolilor poate fi condensat fenolul cu topitura uscată la 90—125 °C sau în soluţii apoase pe cale obişnuită. Proprietatea caracteristică a acestor răşini este reactivitatea lor termică mică la 150—160 °C şi întărirea rapidă la 180—200 °C.

Scanned with OKEN Scanner

FABRICAREA RĂȘINILOR DE TIP NOVOLAC

Metoda discontinuă de fabricare a răşinilor de tip novolac

Răşinile fenol-formaldehidice de tip novolac se livrează sub formă de produse solide pentru fabricarea prafurilor de presare şi de asemenea pentru industria de abrazivi şi de lacuri şi vopsele.

Procesul tehnologic de fabricare a răşinilor novolacuri constă din următoarele faze principale :

1) încărcarea materiei prime în aparatul de reacţie ;

2) obţinerea unui amestec omogen (soluţie de fenol şi formaldehidă) ;

3) introducerea în amestecul de reacţie a catalizatorului ;

4) condensarea fenolului şi formaldehidei la 98—100 °C (la început pentru obţinerea acestei temperaturi este necesar să se aducă căldură din afară, apoi reacţia decurge cu degajarea unei cantităţi suficiente de căldură, iar pentru desăvîrşirea reacţiei este necesară din nou încălzirea) ;

5) eliminarea apei sub vacuum şi încălzirea ulterioară a răşinii ;

6) introducerea adaosurilor : stearaţilor, cerurilor ; acizilor graşi, coloranţilor şi altele ;

7) turnarea răşinii pe o pardoseală metalică rece, în tăvi metalice, sau în camere de răcire.

Acest proces tehnologic poate fi parţial modificat. De exemplu, se poate utiliza condensarea într-o fază sau în două faze. Condensarea poate fi efectuată sub vacuum sau se poate introduce catalizatorul treptat şi nu deodată.

La fabricarea novolacurilor, se poate lucra de asemenea cu o cantitate redusă de catalizator (acid clorhidric sau sulfuric) sau se poate efectua condensarea în prezenţă de acid oxalic, mărind puţin cantitatea de formol. Pentru obţinerea unor tipuri de novolacuri se pot utiliza catalizatori dubli, cum ar fi de exemplu, acid clorhidric şi oxalic, acid clorhidric şi sulfuric.

Uscarea răşinii se poate efectua fără vacuum, la presiunea atmosferică normală (în straturi subţiri cu utilizarea unei încălziri la temperatură ridicată).

Durata totală a tuturor operaţiilor în cazul procesului discontinuu de fabricare a novolacurilor este de 4—6 h. Ea poate varia în funcţie de tipul de răşină fabricată, de reţetă, de volum şi construcţia aparatului de reacţie, de suprafaţa de transmisie a căldurii, de metoda de încărcare a materiei prime

Scanned with OKEN Scanner

și de descărcare a producției finite, de organizarea locului de lucru.

Pînă nu de mult se utilizau în industrie două scheme de fabricare a novolacului : cu unul sau cu două reactoare.

La funcționarea după *schema cu un reactor*, condensarea și uscarea rășinilor se efectua într-un aparat de condensare-uscare, iar după *schema cu două reactoare*, procesele de condensare și uscare se efectuează în două aparate. Emulsia apoasă de rășină, obținută în aparatul de reacție, se separă prin decantare de apele reziduale fenolice și prin curgere liberă intră în uscător. Pentru condensarea fenolului cu formaldehida se utilizează reactoare obișnuite cu un raport între înălțime și diametru de 1,7 : 1, iar pentru uscare aparate de uscare speciale în formă de lentilă. O astfel de formă a aparatului asigură o suprafață mare de încălzire și evaporare. Volumul aparatului de uscare este de cîteva ori mai mic decît volumul aparatului de reacție.

Schema cu două aparate are următoarele dezavantaje :

1. Consum ridicat de materie primă, datorită pierderilor de fenol și formaldehidă la separarea rășinii de apele reziduale fenolice.

2. Necesitatea instalării unui vas de depozitare intermediar între aparatele de condensare și uscare.

3. Obținerea rășinilor sub formă de șarje mai mici, datorită capacității reduse a aparatului de uscare.

4. O înălțime mare a clădirii, întrucît rășina din aparatul de condensare trece în aparatele de decantare și uscare prin cădere liberă.

5. Utilizarea incompletă a aparaturii, datorită neconcordanței duratei proceselor de condensare și uscare.

6. Durata mare a procesului în comparație cu sistemul cu un reactor, din cauza duratei necesare răcirii masei de reacție, decantării apei reziduale fenolice, evacuării ei în aparatul de uscare și încălzirii la uscare.

7. Imposibilitatea utilizării aburului de presiune înaltă pentru încălzirea uscătorului lentilă, din care cauză este necesar să se excludă tratarea termică a rășinii.

Dezavantajele schemei cu două reactoare indicate mai sus au condus în general la trecerea la schema cu un reactor. În ultimul timp s-a început să se efectueze condensarea fenolului cu formaldehida sub vacuum. Această metodă a fost propusă de G. S. Petrov încă în anul 1922 pentru condensarea în două faze a fenolului cu formaldehida în prezență de $Ba(OH)_2$.

Scanned with OKEN Scanner

În prima fază fenolul și formaldehida se condensează în proporțiile necesare pentru obținerea novolacului, apoi se introduce suplimentar formaldehida.

Utilizarea vacuumului ușurează conducerea procesului de condensare, întrucît se exclude posibilitatea unei reacții puternice însoțite de deversarea masei de reacție în răcitor. În aceste condiții, catalizatorul poate fi încărcat o singură dată, simplificînd în felul acesta operarea reactorului.

Pentru eliminarea operației de uscare a rășinii și îmbunătățirea condițiilor de amestecare a acesteia cu substanțe de umplutură se utilizează în industrie așa denumita metodă *cu autoclavă* sau *fără catalizator*; procesul se efectuează fără adaos de catalizator, sub presiune; reacția de condensare este inițiată cu acid formic, care constituie o impuritate a formolului. Viteza de condensare la o presiune ridicată este ceva mai mare, decît la presiunea atmosferică, dar, după cum a arătat practica de funcționare a uzinelor de materiale plastice din U.R.S.S., productivitatea aparaturii la presiunea atmosferică este mai mare. În afară de aceasta, la condensarea fenolului cu formaldehida, în raport de 7 : 6, utilizarea presiunii conduce adesea la formarea de rezitol. De aceea, procesul de obținere a novolacurilor se efectuează cu un exces însemnat de fenol (100 părți în greutate fenol la 21,6—22 părți în greutate formaldehidă) și rășina obținută se spală cu apă pentru micșorarea conținutului de fenol liber. Randamentul lacului în acest caz variază de la 85 la 92% față de greutatea fenolului, dar conținutul de fenol liber este totuși încă destul de mare. Cantitatea de rășină, în cazul procesului în autoclavă poate să fie mărit pînă la 107 g la 100 g fenol prin adăugarea în mediul de reacție a unei cantități mici de acid oxalic. Temperatura de condensare atinge în acest caz 180 °C în loc de 100 °C și novolacul nu trecea în stare infuzibilă la un raport de 100 părți în greutate fenol și 26 părți în greutate formaldehidă.

Efectuarea condensării sub presiune înaltă este mai rațională la utilizarea aldehidelor, întrucît posedă o tensiune mare de vapori (de exemplu aldehida acetică), care sînt puțin solubile în apă (de exemplu aldehida butirică), se condensează cu fenol la temperatură ridicată (de exemplu furfurol) și de asemenea a polimerilor de formaldehidă solizi, sublimează ușor. În acest ultim caz, este util ca presiunea ridicată să fie folosită atît la topirea fenolului cu polimerii solizi, cît și în procesul de condensare. Presiunea înaltă poate fi utilizată de asemenea în cazul procesului continuu de fabricare a rășinilor fenol-formaldehidice.

Scanned with OKEN Scanner

Schema de condensare și uscare a rășinilor fenol-aldehidice după procedeul cu un reactor este reprezentată în fig. 9.

Materia primă din rezervoarele secției se alimentează cu pompele centrifuge în vasele de măsură gravimetrice *1—6*, din care prin curgere liberă, intră prin conducta comună, în reactorul *7*. Vasele de măsură gravimetrice sînt cilindrice, instalate

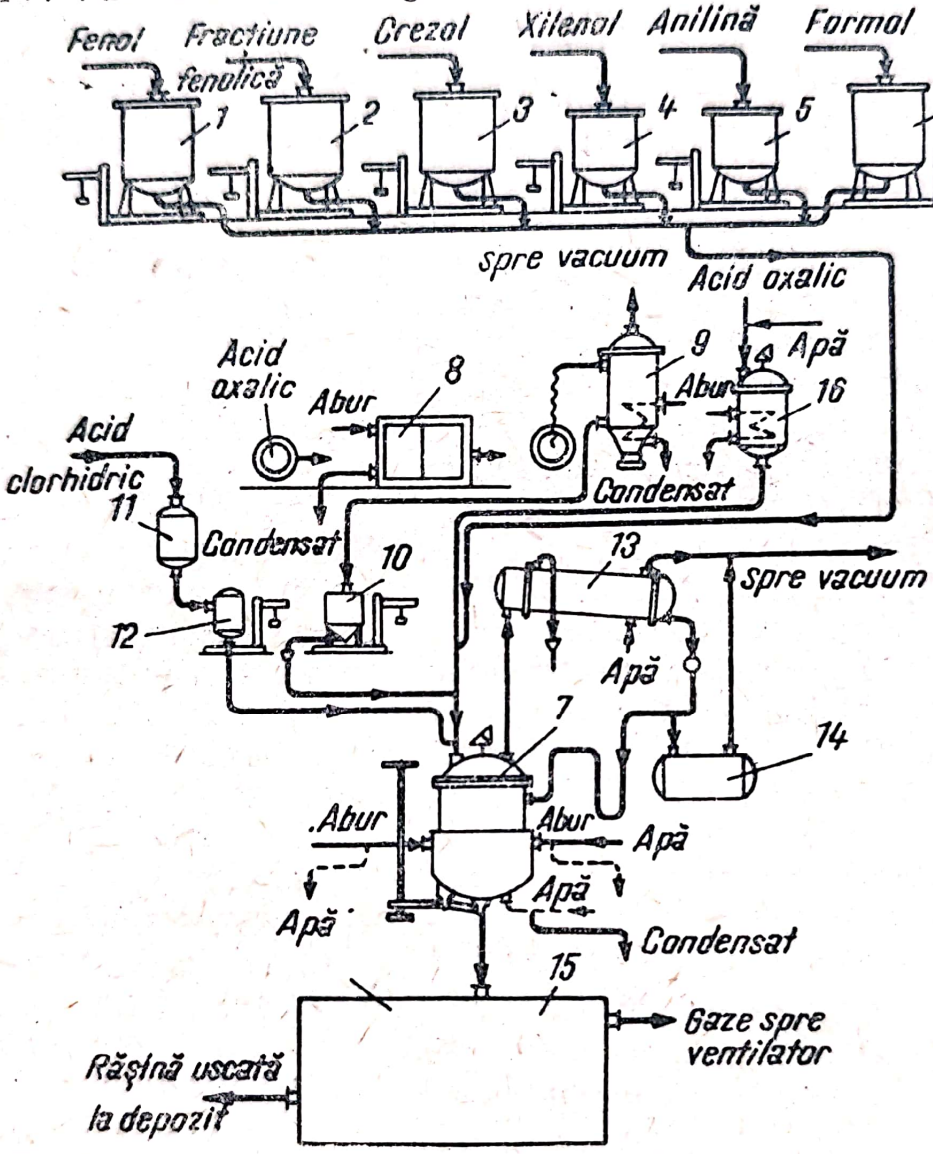


Fig. 9. Schema de fabricație a rășinilor de tip novolac fenol-aldehidice :

1, 2, 3, 4, 5, 6, 10 — vase de măsură gravimetrică ; *7* — reactor ; *8* — dulap de încălzire ; *9, 11* — vase de presiune ; *12* — vas de măsură gravimetric sau volumetric ; *13* — răcitor ; *14* — rezervor sub vacuum ; *15* — tavă pentru răcirea rășinii.

pe cîntare, cu funduri și capace plane. Comunicația vaselor de măsură cu aparatele de reacție și rezervoarele de depozit are legături elastice. Pentru a se înlătura posibilitatea de deversare a vaselor de măsură gravimetrice se utilizează oprirea automată a motoarelor electrice ale pompelor de materie

Scanned with OKEN Scanner

primă, cu ajutorul unor întrerupătoare finale montate pe vasele de măsură.

Acidul clorhidric, din vasul de presiune *11*, intră în vasul de măsură *12*. În cazul dat, utilizarea vasului de măsură volumetric în locul celui gravimetric este posibilă datorită constanței greutății specifice a acidului clorhidric. Acidul oleic (care joacă rolul de lubrifiant la presarea obiectelor) care se încarcă în reactor la terminarea uscării, se încălzește în uscătorul-dulap *8*, și se aspiră cu ajutorul vacuumului din butoaie în vasul de presiune *9*, din care intră în vasul de măsură gravimetric *10* și apoi prin curgere liberă în reactorul *7*.

Reactorul este legat cu condensatorul *13*, care are funcția atît de răcitor de reflux cît și de răcitor direct. Datorită utilizării răcitorului înclinat, se micșorează înălțimea halei de fabricație și se cere o suprafață mai mică de răcire datorită creșterii coeficientului de transfer caloric. Pentru efectuarea condensării sub vacuum, răcitorul se cuplează la partea superioară a liniei de vacuum. La uscarea rășinilor, care se efectuează de obicei sub vacuum, răcitorul *13* lucrează ca un răcitor direct și se leagă cu rezervorul de recepție sub vacuum *14*. Pentru evitarea discontinuităților în funcționarea răcitorului, se instalează două rezervoare de recepție sub vacuum.

Uscarea rășinii se poate efectua de asemenea la presiune atmosferică, dacă construcția mantalei permite utilizarea de abur de presiune înaltă. În acest caz se elimină consumul de energie electrică, necesitat de pompa de vacuum și consumul de apă pentru răcirea acesteia.

Conținutul de fenol liber în rășină poate fi micșorat prin distilarea lui sub vacuum. Întrucît eliminarea fenolului liber are loc în special spre sfîrșitul procesului de uscare, este normal a se efectua distilarea apei și alcoolului metilic la presiune atmosferică și apoi a cupla pompa de vacuum.

Apele reziduale fenolice separate la uscare se pompează în secția de defenolare, iar rășina se scurge în tava *15*, sau pe pardoseala camerei pentru răcire.

În cazul efectuării condensării în reactoare de capacitate mică, (1 m^3) între răcitor și aparatul de reacție se instalează separatoare de siguranță, care se înfundă des și trebuie înlocuite. La utilizarea reactorului cu productivitate mare nu sînt necesare separatoarele de siguranță, întrucît deversarea amestecului de reacție în răcitor poate fi evitată prin micșorarea intensității condensării în perioada inițială și la uscare a rășinilor.

Scanned with OKEN Scanner

Siguranța funcționării reactorului se asigură prin cuplarea lui la linia de aer comprimat, cu scopul ca în caz de defectare, conținutul din aparat să poată fi evacuat rapid în rezervorul de siguranță. În afară de aceasta, pe capacul aparatului de reacție se montează o membrană de siguranță, calculată pentru o anumită presiune.

Pentru îndepărtarea fenolului liber din novolac, pot fi utilizate următoarele metode:

1. Spălarea rășinii (înainte de uscare) cu apă sau cu o soluție apoasă slab alcalină. În acest caz se complică mult schema de fabricare și se mărește conținutul de apă în rășină, din care cauză această metodă nu și-a găsit aplicarea. Spălarea cu apă dă rezultate pozitive numai în prezență de emulgatori.

2. Distilarea cu abur introdus prin barbotare. Dezavantajele acestei metode sînt: înfundarea barbotorului cu rășini, impurificarea rășinii cu rugină și creșterea conținutului de apă în rășină.

3. Îndepărtarea compușilor cu moleculă mică, și deci și a fenolului liber prin sedimentarea rășinii din soluțiile alcoolice.

4. Tratarea termică a rășinii prin admisia de abur la presiune înaltă în mantaua aparatului. Această metodă este mai avantajoasă și are o utilizare mai largă.

Schema descrisă se aplică pentru fabricarea novolacurilor pe bază de fenol și formol. Condensarea fenolilor cu aldehida butirică și furfurol este rațional să fie efectuată la temperaturi și presiuni înalte. La obținerea rășinilor pe bază de furfurol, lemn, celuloză sau zaharuri, utilizîndu-se acid sulfuric drept catalizator, procesul se conduce la 130—150 °C în aparatură plumbuită.

TABELA 8

Indicii tehnico-economici ai aparatelor pentru condensarea și uscarea rășinilor

Capacitatea aparatului m^3	Greutatea aparatului t	Prețul aparatului cu acționare ruble	Costul clădirii pentru un agregat ruble
3	2,5	8 500	16 900
5	3,2	11 000	26 200
8	5,3	18 000	33 200
10	6,0	20 400	35 000

La alegerea capacității optime a aparatului de reacție tip, se pleacă de la datele tehnico-economice arătate în tabela 8.

Luînd în considerație dificultățile ce apar la confecționarea aparaturii de capacitate mare, calculate pentru utilizarea

Scanned with OKEN Scanner

de abur de presiune înaltă, trebuie să se considere cel mai raţional utilizarea de aparate cu capacitatea de 5—10 m^3. În astfel de aparate se pot obţine şarje de răşini suficient de mari şi uniforme.

Pentru alegerea construcţiei aparatului de reacţie şi a mantalei de abur, este necesar înainte de toate a se stabili presiunea aburului de încălzire pentru atingerea temperaturii de 200 °C; la tratarea termică presiunea aburului de 17 at corespunde la 205 °C. Aportul de căldură în faza de tratare termică este neînsemnat şi se limitează numai la compensarea pierderilor de căldură în mediul înconjurător.

Ca rezultat al lucrărilor de cercetare efectuate în institutul pentru construcţia de maşini chimice din Moscova, s-a stabilit că în ceea ce priveşte proprietăţile anticorozive următoarele mărci de metale satisfac cerinţele: EI-403, EI-432, metal monel, nichel. După cum a arătat experienţa de lucru a uzinelor de materiale plastice din U.R.S.S., o rezistenţă mare la coroziune o posedă de asemenea bimetalele: oţel-cupru şi oţel-nichel.

În fig. 10 este reprezentată construcţia aparatului de condensare, care satisface cerinţele expuse mai sus.

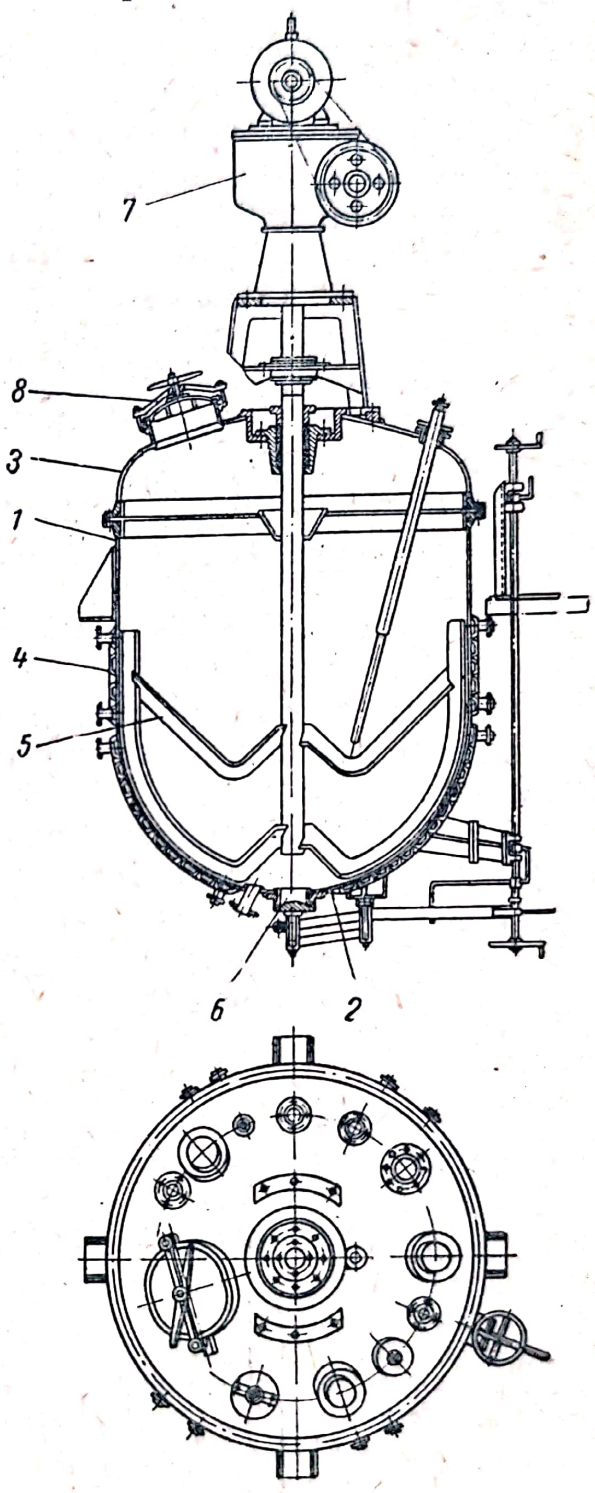


Fig. 10. Aparat de condensare — uscare pentru fabricarea răşinilor de tip novolac:
1 — corp cilindric; 2 — fund sferic; 3 — capac bombat; 4 — manta de abur; 5 — agitator ancoră; 6 — dispozitiv de scurgere; 7 — reductor planetar; 8 — gură de vizitare pentru curăţirea autoclavei.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatul se prezintă sub forma unei autoclave verticale, cu corpul cilindric *1*, fundul sferic *2*, și capacul bombat *3*. Datorită fundului sferic, se realizează scurgerea completă a rășinii foarte vîscoase.

Raportul dintre înălțime și diametrul părții cilindrice a aparatului este de 1 : 1. Amestecarea se efectuează cu un agitator ancoră *5*, care este pus în mișcare de un electromotor prin reductorul *7*.

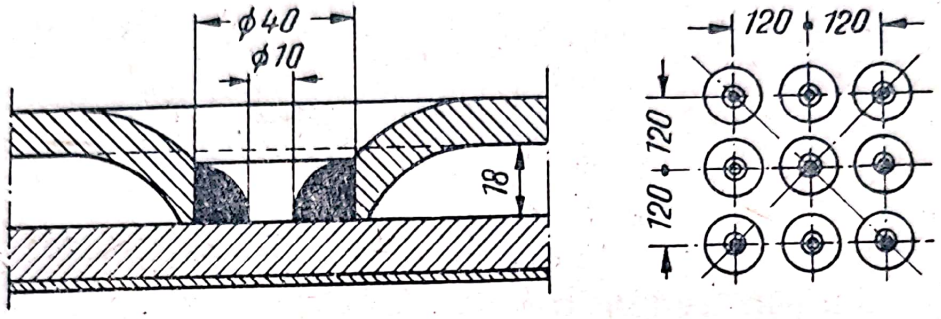


Fig. 11. Modul de sudură a cămășii de abur cu celule.

Întrucît pentru încălzire se folosește abur de presiune înaltă este rațional de a se utiliza mantale de abur speciale cu celule (fig. 11).

Mantaua cu abur continuă obișnuită este nerațională în cazul dat, din cauza grosimii mari a peretelui și în special a peretelui autoclavei.

Eficacitatea de utilizare a mantalei cu celule se ilustrează prin datele din tabela 9.

TABELA 9

Dependența dintre greutatea aparatului și construcția mantalei

Construcția mantalei	Grosimea peretelui, mm		Greutatea aparatului
	calculată	luată	kg
Manta continuă, fund bombat	32	40	12 000
Manta cu celule cu consolidări, fund sferic	11	13	2 500

Grosimea peretelui pentru mantalele continue, dată în această tabelă, este calculată după formulele generale, iar pentru mantaua cu celule, după formula utilizată pentru calculul peretelui cu consolidări. Această formulă este utilizată de asemenea pentru calculul tronsonului autoclavei. În acest

Scanned with OKEN Scanner

ultim caz, presiunea se ia cu 1 at mai mare decît presiunea aburului în manta, întrucît se ia în considerare că aparatul lucrează sub vacuum.

Înălțimea mantalei este determinată de nivelul lichidului în aparatul de reacție la începutul procesului și depinde de coeficientul de umplere a aparatului (în cazul dat acest coeficient este luat egal cu 0,65—0,75). O creștere mai mare a coeficientului de umplere nu este rațională din cauza particularităților procesului tehnologic (fierbere violentă, vacuum, posibilitate de deversare a lichidului în răcitor).

Pentru amestecarea masei în aparatul de condensare-uscare (fig. 10) se utilizează un amestecător-ancoră, care corespunde ca formă configurației aparatului de reacție. Cu ajutorul unui astfel de amestecător se realizează o amestecare bună a masei foarte vîscoase din aparat și în special lîngă pereții acestuia. Jocul dintre amestecător și peretele aparatului este minim, întrucît existența unui strat staționar de material lîngă perete conduce la supraîncălzirea masei și scăderea coeficientului de transfer al căldurii. În apropiere de axul agitatorului, unde se creează, după cum a arătat practica, *o zonă liniștită* se montează palete verticale suplimentare înclinate sub un unghi de 45° față de verticală. La o astfel de poziție a paletelor se realizează o amestecare intensivă a masei. La partea de jos a aparatului este așezat dispozitivul de scurgere *6*. Pentru crearea unor condiții cît mai favorabile pentru scurgerea rășinii din aparat, paletele amestecătorului în locul de așezare a dispozitivului de scurgere sînt îndoite în sus. Alegerea dispozitivului de închidere depinde de consistența masei. Pentru scurgerea lacurilor, se utilizează de obicei robinetele, iar pentru novolacuri, canalele.

Pe capac, și pe partea cilindrică a aparatului de reacție există ștuțuri pentru introducerea materiei prime, a catalizatorului, a condensatului din răcitorul de reflux și a apei pentru cazurile de defectare, pentru evacuarea vaporilor în răcitor, pentru montarea termometrului sau a termografului și de asemenea pentru supapa de siguranță cu contragreutate. Pe mantaua de abur se instalează două ștuțuri pentru introducerea aburului și scurgerea apei și un ștuț pentru montarea supapei de siguranță cu contragreutate. Montarea a două ștuțuri pentru introducerea aburului asigură o încălzire uniformă a reactorului. În capacul aparatului există o gură pentru curățirea autoclavei, două vizoare pentru supravegherea procesului și iluminarea în interiorul aparatului.

Scanned with OKEN Scanner

Ştuţurile aşezate pe capac şi la partea cilindrică a aparatului trebuie să fie instalate astfel, încît să fie exclusă posibilitatea de scurgere a lichidului pe capac şi pereţi, pentru a evita coroziunea materialului pereţilor şi capacului. Gura de vizitare a aparatului de reacţie trebuie să se deschidă uşor. Luarea probelor se face prin gura de vizitare sau printr-o gură mică specială.

Se controlează următorii parametri ai procesului tehnologic :

1) temperatura fazei de vapori şi a fazei lichide din aparat ;

2) presiunea sau vacuumul din aparat ;

3) temperatura apei la ieşirea din răcitor şi din cămaşa aparatului ;

4) temperatura condensatului (direct la ieşirea lui din răcitor) ;

5) puterea consumată de electromotorul agitatorului.

Temperatura în aparat se măsoară cu termometre manometrice. Presiunea remanentă la funcţionarea sub vacuum se controlează cu manometrul diferenţial înregistrator cu o gradaţie de 1 mm col. Hg ; puterea consumată de electromotorul amestecătorului se înregistrează cu kilowattmetrul. Întrucît la sfîrşitul procesului de uscare a răşinii, viscozitatea ei creşte puternic, kilowattmetrul este înzestrat cu un dispozitiv de contact pentru semnalizare optico-acustică. Semnalul se dă la o creştere a viscozităţii peste cea admisibilă.

Toate dispozitivele arătate se dispun pe panou la locul de lucru al operatorului. Pe acelaşi panou se montează ventilele şi robinetele pentru liniile de abur, apă şi vacuum. La o astfel de organizare a controlului procesului, un singur operator poate deservi două aparate de condensare cu productivitate mare.

Controlul procesului de producţie şi calitatea producţiei finite se efectuează în concordanţă cu fazele de fabricaţie şi cu cerinţele tehnice impuse pentru răşină. Cantitatea de catalizatori necesară pentru efectuarea reacţiei se stabileşte pe baza determinării *p*H-ului amestecului de componenţi introduşi. Această determinare are o importanţă deosebit de mare la condensarea tricrezolului şi a xilenolilor, întrucît conţinutul de baze organice şi de impurităţi de fier în diversele loturi ale acestei materii prime poate varia, şi fără determinare de *p*H nu se poate stabili cantitatea necesară de acid.

Pentru controlul precis al procesului de condensare se recomandă să se întocmească bilanţul de materiale al reacţiei

Scanned with OKEN Scanner

și prin urmare să se măsoare cantitatea de apă reziduală fenolică și de rășină, să se determine conținutul de fenol liber și de formaldehidă în stratul apos și în rășini, și de asemenea greutatea specifică și coeficientul de refracție al rășinii. Metodele de analiză a rășinii sînt date la p. 159.

Deshidratarea și tratamentul termic al rășinii sînt operații deosebit de importante. Dacă în faza de condensare există posibilități largi de reglare și corijare a calității produsului obținut, în schimb produsul finit, după uscare se corectează foarte greu. Controlul procesului de uscare al novolacurilor constă în determinarea fluidității rășinii, observarea modificării greutății specifice, a viscozității și a cifrei de brom. În afară de aceasta, se determină temperatura de înmuiere a rășinii, conținutul de fenol liber în aceasta și viteza de întărire pe o placă încălzită pînă la 150 °C la adaosuri diferite de hexametilen-tetramină. Calitatea rășinii poate fi caracterizată de asemenea prin mărimea greutății moleculare medii și prin compoziția în fracțiuni.

Metoda continuă de fabricare a rășinilor de tip novolac

Procesele continue și aparatele de funcționare continuă. După cum se știe, în cazul procesului discontinuu compoziția amestecului de reacție se modifică în timpul efectuării reacției, rămînînd constantă în spațiul în care decurge procesul. În cazul procesului continuu, compoziția amestecului de reacție rămîne constantă în timp și se modifică în spațiu.

Procesele continue, după clasificare lui A. N. Levin se împart în procese în trepte și în „curent paralel".

Procesele în trepte sînt procesele care au loc într-o serie succesivă de aparate ale instalației cu funcționare continuă. Pentru aceste procese este caracteristică constanța concentrației reactanților după atingerea regimului staționar în tot volumul de reacție al fiecărui aparat. Modificarea concentrației componenților inițiali și a produsului finit, în seria aparatelor, se petrece in trepte și, în ultimul aparat al agregatului se atinge valoarea finală dată. În acest caz în fiecare aparat, amestecul de reacție și lichidul care iese din aparat are aceeași compoziție. Modificarea compoziției amestecului de reacție de la aparat la aparat se produce datorită reacției care decurge în fiecare aparat. Viteza de deplasare a procesului în fiecare aparat este diferența concentrațiilor componenților inițiali din lichidul care intră în aparat și din amestecul de reacție care

Scanned with OKEN Scanner

se găsește în aparat. Această diferență de concentrații se micșorează treptat de la primul la ultimul aparat.

Trecerea la noul regim staționar se petrece numai la modificarea condițiilor de alimentare a sistemului (debitul, compoziția amestecului de alimentare, temperatura și presiunea), la care decurge reacția dată.

Agregatele în care decurge procesul continuu în trepte, se prezintă în cea mai mare parte ca un sistem de aparate legate succesiv unul de altul. În unele cazuri, asemenea agregate se prezintă sub formă de coloană, despărțită prin pereți într-o serie de secții. Atunci, fiecare secție corespunde unui aparat separat. Amestecul de reacție se introduce continuu în primul aparat, iar produsul finit se preia de asemenea continuu din ultimul.

Catalizatorul se încarcă de obicei în primul aparat al instalației. Pentru unele procese, care se deosebesc printr-un efect termic mare al reacției, în scopul unei repartizări uniforme a efectului termic în cursul reacției și a măririi vitezei de reacție spre sfîrșitul procesului, este necesar a încărca catalizatorul în fiecare aparat cu cantitatea determinată de cinetica reacției. Cantitatea de lichid admisă în instalația cu funcționare continuă în unitatea de timp trebuie să corespundă strict cantității de produs finit preluat.

Constanța concentrației reactanților în tot volumul de reacție se asigură prin amestecarea minuțioasă și imediată a lichidului care intră cu mediul de reacție, care există deja în aparat.

După clasificarea lui A. N. Planovski, aparatele în care se realizează procesul continuu în trepte se numesc „aparate de amestec ideal". Pentru aceste aparate este caracteristică diferența între timpul calculat și real de ședere a particulelor în zona de reacție. Aceasta se petrece din cauza vitezelor suficient de mari de difuzie a particulelor în direcția de preluare a materialului din aparat (ceea ce conduce la o amestecare incompletă a substanțelor care reacționează) și de asemenea datorită „salturilor" particulelor prinse de curentul de lichid. La o amestecare completă și intensivă a reactanților în aparatele de amestec ideal, diferențierea valorilor timpului de ședere a reactanților în aparat trebuie să fie foarte mică.

Randamentul aparatelor de amestec ideal potrivit datelor lui A. N. Planovski depinde de ordinul reacției care decurge în aparatul dat și de gradul de transformare a componenților inițiali. Cu cît ordinul reacției și gradul de transformare sînt mai mici, cu atît este mai mare randamentul. Creșterea randa-

Scanned with OKEN Scanner

mentului poate fi realizată de asemenea prin mărirea numărului de aparate în instalaţie, prin creşterea vitezei de deplasare (ceea ce apropie aparatele de amestec ideal de aparatele cu extragere ideală) şi de alţi factori.

Procesele în curent paralel sînt procesele care se caracterizează prin modificarea concentraţiei reactanţilor pe toată lungimea spaţiului de reacţie. Analog cu procesele în trepte, compoziţia masei de reacţie, în cazul proceselor în curent paralel, rămîne constantă în tot timpul efectuării procesului. Regimul staţionar stabilit poate fi modificat numai prin modificarea compoziţiei amestecului de alimentare, a debitului, a temperaturii şi presiunii. Viteza de deplasare a unor astfel de procese se schimbă continuu pe toată distanţa în care se realizează procesul dat, analog modului în care ea se modifică în procesele discontinue în cursul întregului timp de efectuare a procesului. Mărirea vitezei de deplasare a procesului în diverse sectoare poate fi realizată prin încărcarea reactanţilor şi a catalizatorului în diverse puncte, după mersul procesului.

Procesele în curent paralel se realizează cel mai des în aparate de reacţie tubulare. După clasificarea lui A. N. Planovski aceste aparate se denumesc „aparate de amestecare ideală". Pentru ele este caracteristică lipsa diferenţei între timpul real şi calculat de şedere a particulelor în aparat. O astfel de concordanţă a timpului de şedere a particulelor este posibilă numai la o curgere turbulentă în aparat, cînd vitezele de difuzie a particulelor în direcţia de deplasare a masei de reacţie sînt foarte mici în comparaţie cu viteza de deplasare forţată a particulelor spre locul de preluare a produsului finit.

Randamentul aparatelor de extragere ideală se apropie de unitate.

Metodele de calcul al aparatelor de amestec ideal. Parametrii principali ai procesului de policondensare pot fi calculaţi prin metoda grafo-analitică, stabilind iniţial conţinutul de fenol liber în răşină.

La baza metodei grafo-analitice de calcul stau următoarele consideraţii principale :

1. Timpul de reacţie determinat prin cinetica reacţiei, pentru procesul discontinuu, este egal cu timpul mediu de reacţie în agregatul cu funcţionare continuă.

2. Condiţiile de efectuare a reacţiei (temperatura, presiunea, receptura) în instalaţia cu funcţionare continuă, corespund condiţiilor în care a fost determinată curba cineticii procesului.

3. Transferul substanţelor care reacţionează dintr-un aparat în următorul, datorită diferenţei concentraţiilor şi a temperaturilor este foarte mic, în comparaţie cu viteza lor de curgere.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul metodei grafo-analitice de calcul al aparatelor de amestec ideal, înainte de toate se construiește curba cineticii procesului, pe baza datelor cercetării efectuate special sau a funcționării aparatului discontinuu. Apoi, pe axa absciselor se trasează timpul de la începerea procesului, în minute sau ore, iar pe axa ordonatelor concentrația uneia din substanțele care reacționează în mol la litru de amestec care reacționează sau în kmol la metru cub. Pentru construirea curbei care exprimă relația dintre viteza de reacție și concentrația unuia din componenții care reacționează se găsesc derivatele de ordinul I din ecuația curbei cineticii procesului, pentru o serie de valori ale concentrațiilor, care sînt de fapt valori ale vitezei de reacție.

La construirea curbei de viteză se trasează pe axa ordonatelor valorile vitezei de reacție în mol/l · min sau în kmol/m³ · min, iar pe axa absciselor concentrația unuia din componenții care reacționează în moli/l sau în kmol/m³.

În cazul cînd lipsește ecuația curbei cineticii procesului, pentru determinarea vitezei de reacție la diverse valori ale concentrației se utilizează metoda grafică de diferențiere.

Pentru determinarea numărului de aparate de amestec ideal, în instalația cu funcționare continuă, se fixează volumul fiecărui aparat V_1, V_2, V_n, viteza amestecului de reacție în sistem, ω (în m³/s), sau productivitatea instalației și procentul final de conversie, sau concentrația unuia din componenții care reacționează $C_{A(n)}$ în ultimul aparat.

Timpul mediu (t) de ședere a amestecului de reacție în fiecare aparat poate fi calculat din ecuațiile :

$$\text{pentru primul aparat} \quad t_1 = \frac{V_1}{\omega}$$

$$\text{pentru al doilea aparat} \quad t_2 = \frac{V_2}{\omega}$$

$$\text{pentru al } n\text{-lea aparat} \quad t_n = \frac{V_n}{\omega}$$

Viteza de reacție în fiecare aparat al agregatului poate fi determinată din ecuațiile :

$$C_1 = \frac{C_{A(0)} - C_{A(1)}}{t_1} \qquad C_2 = \frac{C_{A(1)} - C_{A(2)}}{t_2}$$

$$C_3 = \frac{C_{A(2)} - C_{A(3)}}{t_3} \qquad C_{n-1} = \frac{C_{A(n-2)} - C_{A(n-1)}}{t_{n-1}}$$

$$C_n = \frac{C_{A(n-1)} - C_{A(n)}}{t_n},$$

unde :

$C_{A(0)}$ este concentrația unuia din componenții care reacționează în lichid, care intră în primul aparat, mol/l sau kmol/m³ ;

$C_{A(1)}, C_{A(2)} \ldots C_{A(n)}$ — concentrațiile corespunzătoare în primul, al doilea și al n-lea aparat ;

$C_1, C_2 \ldots C_n$ — viteza de reacție în primul, al doilea, ... al n-lea aparat, mol/l · min sau kmol/m³ · min.

Scanned with OKEN Scanner

În instalațiile industriale cu funcționare continuă volumele tuturor aparatelor instalației, de cele mai multe ori sînt identice:

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_{n-1} = V_n$$

În acest caz

$$t_1 = \frac{V_1}{\omega} = t_2 = t_3 = \ldots t_n$$

Fixînd procentul final de conversie sau $C_{A(n)}$ în ultimul aparat, însemnăm valoarea lui pe axa absciselor curbei de viteză și găsim viteza de reacție în ultimul aparat.

Pentru determinarea concentrației în al (n—1)-lea aparat găsim valoarea t_n și substituind în ecuația de viteză valorile $C_{A(n)}$, c_n, t_n determinăm $C_{A(n-1)}$.

După aceasta trasăm din punctul $C_{A(n-1)}$ ordonata pînă la intersecția cu curba de viteză și găsim viteza de reacție în aparatul (n—1). Analog determinăm pentru aparatele (n—2), (n—3), al treilea, al doilea și primul, concentrația și viteza de reacție în fiecare aparat, inclusiv pînă la obținerea concentrației fixate $C_{A(0)}$.

Numărul de aparate în agregat va fi egal cu (n—1), întrucît amestecul cu concentrația $C_{A(0)}$ va intra în instalația cu funcționare continuă din amestecătorul de componenți inițiali.

Pentru alegerea capacității optime a aparatelor cu funcționare continuă, la o productivitate dată a instalației, se determină prin metoda grafo-analitică numărul de aparate, fixînd diversele valori pentru volumul fiecărui aparat și se calculează producția finită obținută pe unitatea de volum a reactorului în unitatea de timp. Plecînd de la valorile obținute și ținînd seama de suprafața necesară pentru amplasarea instalației, de investiții și de forța de lucru, se alege volumul optim al aparatelor și numărul lor.

Gradul optim final de transformare în instalație sau concentrația unuia din componenții care reacționează în ultimul aparat se determină pe baza comparării indicilor tehnico-economici de funcționare a instalației la diferite grade finale de transformare. În acest caz este necesar de a se lua în considerare posibilitatea regenerării componenților inițiali din amestecul finit și din recirculări. În cazul complexității regenerării componenților inițiali se ia gradul maxim posibil de transformare.

Schemele procesului continuu în trepte de fabricare a rășinilor de tip novolac

Ca rezultat al lucrărilor efectuate (metoda este elaborată de A. N. Levin) s-a stabilit posibilitatea de realizare a procesului continuu în trepte, pentru obținerea rășinilor fenol-aldehidice în baterii care constau din aparate de amestec ideal, legate succesiv sau în coloană verticală din trei sau patru tronsoane separate unul de altul prin pereți despărțitori.

Schema propusă pentru fabricarea de rășini de tip novolac fenol-aldehidice prin metoda continuă este reprezentată în fig. 12.

Scanned with OKEN Scanner

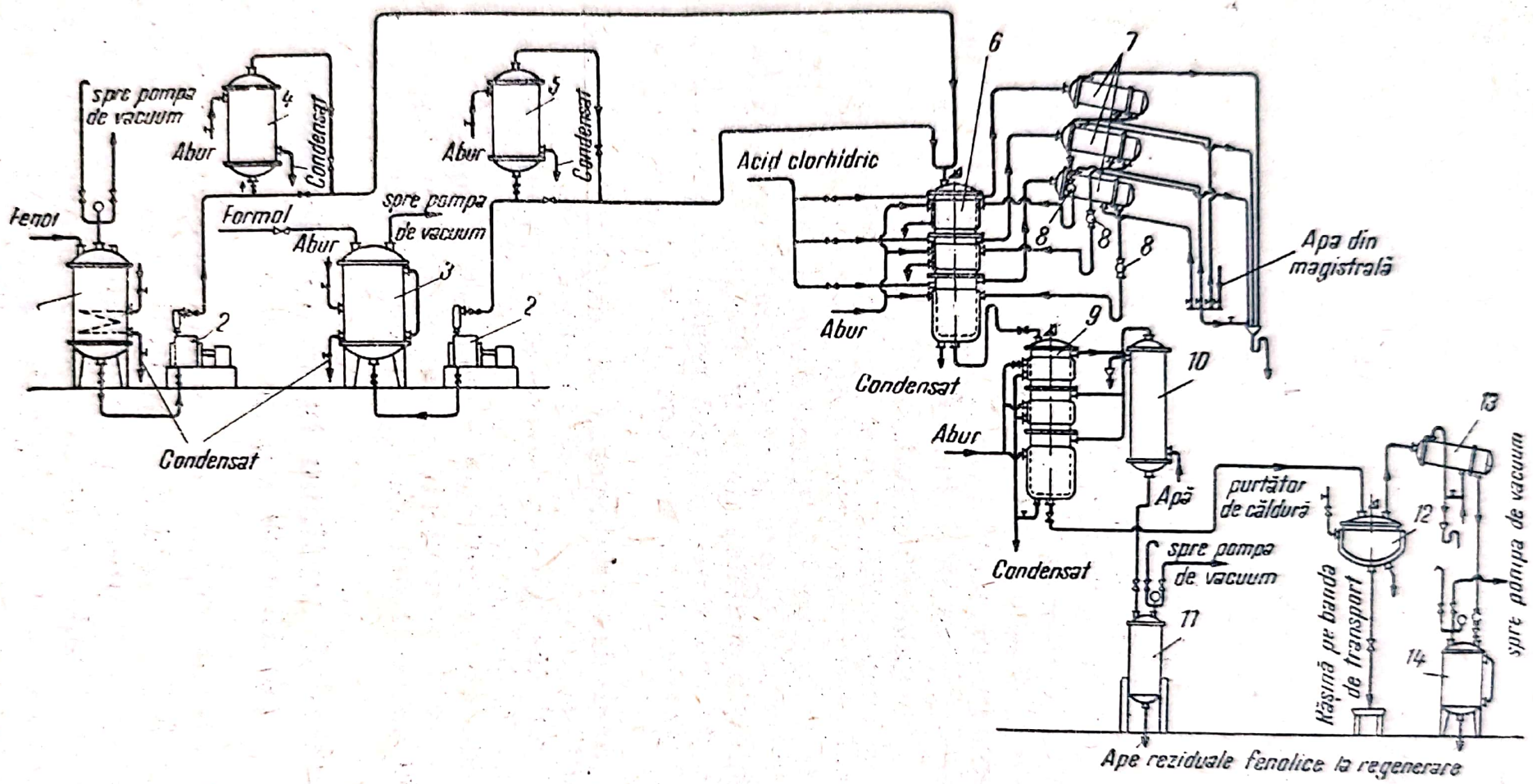


Fig. 12. Schema de fabricare a novolacurilor prin metoda continuă :

1 – rezervor pentru fenol ; *2* – pompe dozatoare ; *3* – vas pentru formol ; *4, 5* – schimbătoare de căldură : *6* – coloană de reacţie ; *7* – răcitoare de reflux ; *8* – lanterne ; *9* – coloană de uscare ; *10* – răcitor direct ; *11* – colector de condensat ; *12* – aparat pentru prelucrarea termică ; *13* – răcitor direct ; *14* – colector de ape reziduale fenolice.

Fenolul lichid din rezervorul de depozit *1*, cu pompa dozatoare *2* se trece în coloana de reacție *6*, fie fără preîncălzire, fie prin schimbătorul de căldură *4*. Formolul din vasul de depozit *3*, cu o pompă dozatoare este introdus de asemenea în coloana de reacție *6*, (este de dorit ca formolul să fie preîncălzit în prealabil pînă la 65 °C în schimbătorul de căldură *5*). Catalizatorul (acidul clorhidric) se introduce din dozator în toate tronsoanele coloanei *6*. Fiecare tronson al acestei coloane se cuplează independent cu condensatoarele de reflux *7*.

Din coloana de reacție *6*, emulsia de rășină se introduce continuu în coloana de uscare *9*, analogă din punct de vedere constructiv cu coloana de reacție. Vaporii din coloana de uscare intră în răcitorul *10*, unde se condensează și condensatul se scurge în colectorul *11*.

Rășina gata preparată se scurge din coloana *9*, fie pe transportorul cu bandă, fie că se trimite pentru uscare suplimentară și tratare termică în aparatul *12*, încălzit cu un agent purtător de căldură organic, cu temperatură înaltă, (VOT) și legat cu răcitorul direct *13*. Apele reziduale fenolice distilate din răcitorul *13* se colectează în colectorul *14*.

Trecerea instalațiilor existente la funcționare după schema continuă poate fi realizată după datele lui A. N. Levin și F. A. Pogrebețki în modul următor: reactoarele cu funcționare discontinuă (cîte 3—4 aparate) existente în secții se cuplează unul cu altul cu ajutorul țevilor de preaplin, formînd o „instalație de amestec ideal". Fiecare aparat de reacție se leagă cu răcitorul de reflux. Materia primă (fenolul și formolul) din vasele de depozit, montate în secții se introduce cu pompele dozatoare sau prin curgere liberă, prin dispozitivele de măsură, în amestecătorul de capacitate mică și în schimbătorul de căldură montat suplimentar. În schimbătorul de căldură, amestecul se încălzește pînă la o temperatură anumită (stabilită prin calcul), în așa fel, ca în primul aparat al instalației de amestec ideal, temperatura necesară pentru condensare să fie atinsă pe seama căldurii reacției exoterme fără admisie și preluare de căldură.

Emulsia apoasă de rășină formată trece din ultimul aparat de reacție prin țeava de preaplin în bateria de aparate de uscare, formată din două-trei aparate cuplate cu răcitoarele directe. Pentru mărirea productivității aparatelor de uscare și a micșorării conținutului de fenol liber în rășină, se prevede încălzirea lor cu abur de presiune înaltă sau cu un agent purtător de căldură organic cu temperatură înaltă.

Scanned with OKEN Scanner

La sfîrșitul uscării se poate utiliza de asemenea purjarea cu aer a fenolului liber (propunerea lui G. S. Petrov).

Rășina finită uscată, trece din ultimul aparat de uscare, în dispozitivul de răcire cu funcționare continuă (bandă sau tambur).

Instalația experimentală, semiindustrială pentru obținerea continuă a rășinilor fenol-aldehidice este montată și lucrează la una din fabricile de materiale plastice din U.R.S.S. Uscarea rășinilor se efectuează în strat subțire, care se formează la trecerea rășinii printr-un schimbător de căldură cu treceri multiple. După datele lui P. S. Ivanov și V. M. Demkin, în instalație se obțin rășini de calitate bună, care conțin 2,5—3,0% fenol liber.

La transformarea instalațiilor cu funcționare discontinuă, la un mers continuu, se realizează o intensificare a procesului, o creștere a calității și omogenității producției finite și de asemenea se micșorează prețul de cost. Trecerea la funcționarea continuă necesită investiții mici, întrucît se utilizează utilajele și clădirile existente.

La construcția noilor secții de fabricație a rășinilor novolacuri este mai rațional a se instala coloane cu funcționare continuă (fig. 13).

În cazul necesității obținerii unei rășini cu un conținut de fenol liber sub 2%, după instalația de uscare se instalează suplimentar un uscător cu valț sub vacuum sau un aparat special cu o suprafață de încălzire mare și cu suprafața de evaporare însemnată, prevăzută cu un amestecător-răzuitor.

FABRICAREA RĂȘINILOR REZOLICE

Rezolii se deosebesc de novolacuri prin viteza mai mică de solidificare, prin indici dielectrici ridicați și printr-o rezistență la apă și chimică mai bună. Datorită acestui fapt ei se utilizează în special pentru fabricarea materialelor plastice stratificate (unde nu este de dorit o viteză mare de solidificare) și a prafurilor de presare, pentru confecționarea obiectelor pentru care se cer indici ridicați în ceea ce privește proprietățile dielectrice și rezistența la apă. În afară de aceasta, rezolii se utilizează cu succes la fabricarea materialelor speciale pentru turnare de tipul faolit, a chiturilor și a lacurilor anticorozive.

Fabricarea rezolilor are o tehnologie mai complicată decît a novolacurilor (greutăți mari sînt provocate în special la scurgerea de șarje mari din cauza pericolului de solidifi-

Scanned with OKEN Scanner

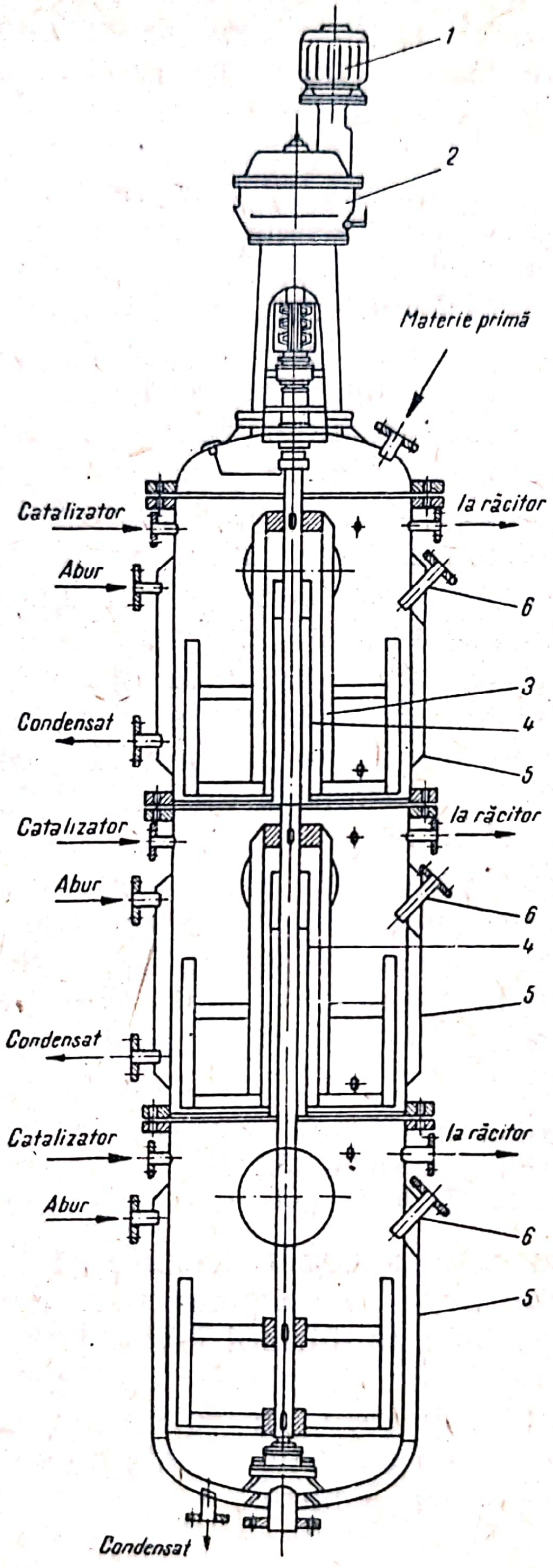


Fig. 13. Coloana de amestec ideal, cu funcționare continuă pentru sinteza novolacurilor (coloana constă din trei tronsoane) :

1 – electromotor ; *2* – reductor ; *3* – amestecător ancoră ; *4* – țevi de preaplin ; *5* – cămășile de abur ale tronsoanelor ; *6* – teci pentru termometrele înregistratoare.

Scanned with OKEN Scanner

care) ; totuși ele se produc în cantități destul de mari, deoarece la impregnarea materialelor de umplutură fibroase și stratificate cu novolacuri, nu se realizează obiecte de calitate atît de bună, ca la impregnarea cu rezoli.

La prepararea rășinilor rezolice se utilizează următorii catalizatori : amoniacul (pentru rășinile de tipul 21-Э—21-ЭТ 27-Э—28-Э) hidroxidul de sodiu (pentru tipul К-6), oxid de magneziu (pentru tipul 214), hidroxidul de bariu (pentru tipul 22-Э) și altele. Odată cu acești catalizatori se pot utiliza de asemenea substanțe organice, piridina, piperidina, dimetilamina, anilina și alte amine aromatice, fenilhidrazina, hexametilentetramina, furfuramida, fenolații, fenolații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, precum și oxid de calciu.

Catalizatorii utilizați influențează diferit asupra vitezei de reacție și a proprietăților fizice ale rezolilor și în primul rînd asupra coloratiei lor. Dacă la condensarea tricrezolilor, în calitate de catalizator se utilizează amoniacul, piridina, piperidina și dimetilamina se obțin produse de culoare galbenă ; la utilizarea hidroxidului de potasiu, hidroxidului de sodiu și a carbonaților de sodiu sau de potasiu, produse de culoare roșiatică, cu hidroxidul de bariu, de culoare galbenă deschisă, stabilă și altele.

La aceleași raporturi ale componenților, condiții de temperatură și presiuni, viteza de reacție a policondensării depinde de activitatea bazei, adică de gradul ei de disociere electrolitică. Bazele utilizate cel mai des pot fi clasificate după activitatea lor relativă în următoarea ordine :

	Gradul de disociere, %
Hidroxidul de potasiu, (0,1 n)	89
Hidroxidul de sodiu (0,1 n)	84
Hidroxidul de bariu (0,1 n)	80

La dozarea catalizatorului trebuie să se ia în considerare că o parte din bază se consumă pentru neutralizarea acidului formic conținut în formol (0,1—0,2% acid formic). În afară de aceasta formaldehida la încălzire poate reacționa după reacția lui Canizzaro. În acest caz, odată cu alcoolul metilic se obține sarea acidului formic pentru formarea căreia se consumă de asemenea bază.

Catalizatorii utilizați la condensare pot accelera procesul de coagulare, dar pot și să peptizeze particulele de rășină. Din prima serie de catalizatori fac parte acizii minerali, din seria a doua de catalizatori, soluțiile alcaline care formează fenolați ce micșorează tensiunile superficiale ale particulelor de rășină în prezența apei.

Scanned with OKEN Scanner

Răşinile rezolice conţin de obicei o cantitate mare de fenol liber. Scăderea conţinutului de fenol liber prin separarea emulsiei în două straturi (apos şi de răşină) şi scurgerea stratului apos nu dă un efect însemnat şi reduce randamentul de răşină finită aproape cu 10%, din care cauză această metodă nu şi-a găsit aplicarea.

Pentru obţinerea răşinilor rezolice cu un conţinut scăzut de fenol liber, condensarea se efectuează cu un exces însemnat de formaldehidă, îndepărtînd apa în mediu omogen, adică fără separarea amestecului de reacţie în straturile de răşină şi apă.

Policondensarea se efectuează la o temperatură relativ joasă şi în prezenţă de substanţe care peptizează răşina în fază apoasă. Dintre astfel de substanţe fac parte bazele tari şi alcool-fenolii a căror formare este favorizată de mediu alcalin. Una din căile principale de scădere a temperaturii de policondensare a răşinii o constituie efectuarea procesului în vid.

Răşinile rezolice pot fi livrate sub formă de răşini solide, lichide, deshidratate sau de emulsii apoase şi de asemenea sub formă de soluţii alcoolice sau apoase. În funcţie de destinaţia răşinii se utilizează diverse raporturi molare între fenol şi formaldehidă, catalizatori şi procese tehnologice corespunzătoare.

În prezent o atenţie mare se acordă răşinilor rezolice solubile în apă. Astfel de produse se obţin cel mai uşor prin condensarea formaldehidei cu rezorcina. Din fenolii monohidroxilici se obţin răşini rezolice solubile în apă, prin condensarea unui mol de fenol cu 1,5 pînă la 2 moli de formaldehidă în prezenţa unei cantităţi importante de bază, sau la temperatură joasă (în aceste condiţii se formează mulţi alcooli fenolici). Este posibilă de asemenea obţinerea acestor răşini şi prin condensarea răşinilor de tip novolac cu formaldehida în prezenţa bazelor.

Procesul tehnologic de obţinere a răşinilor rezolice este aproximativ identic cu cel pentru răşinile de tip novolac. Se exclude numai tratarea termică a răşinii, întrucît ea poate să conducă la o policondensare ulterioară nedorită, a răşinii.

Din particularităţile de fabricare a răşinilor rezolice este necesar de a menţiona formarea unei cantităţi mari de produse de condensare hidrofile iniţiale, care complică determinarea sfîrşitului procesului de separare a straturilor. Din această cauză este necesar să se controleze cu grijă procesul de condensare, după temperatura amestecului de reacţie şi a fazei gazoase. Este de dorit a se conduce procesul de condensare

Scanned with OKEN Scanner

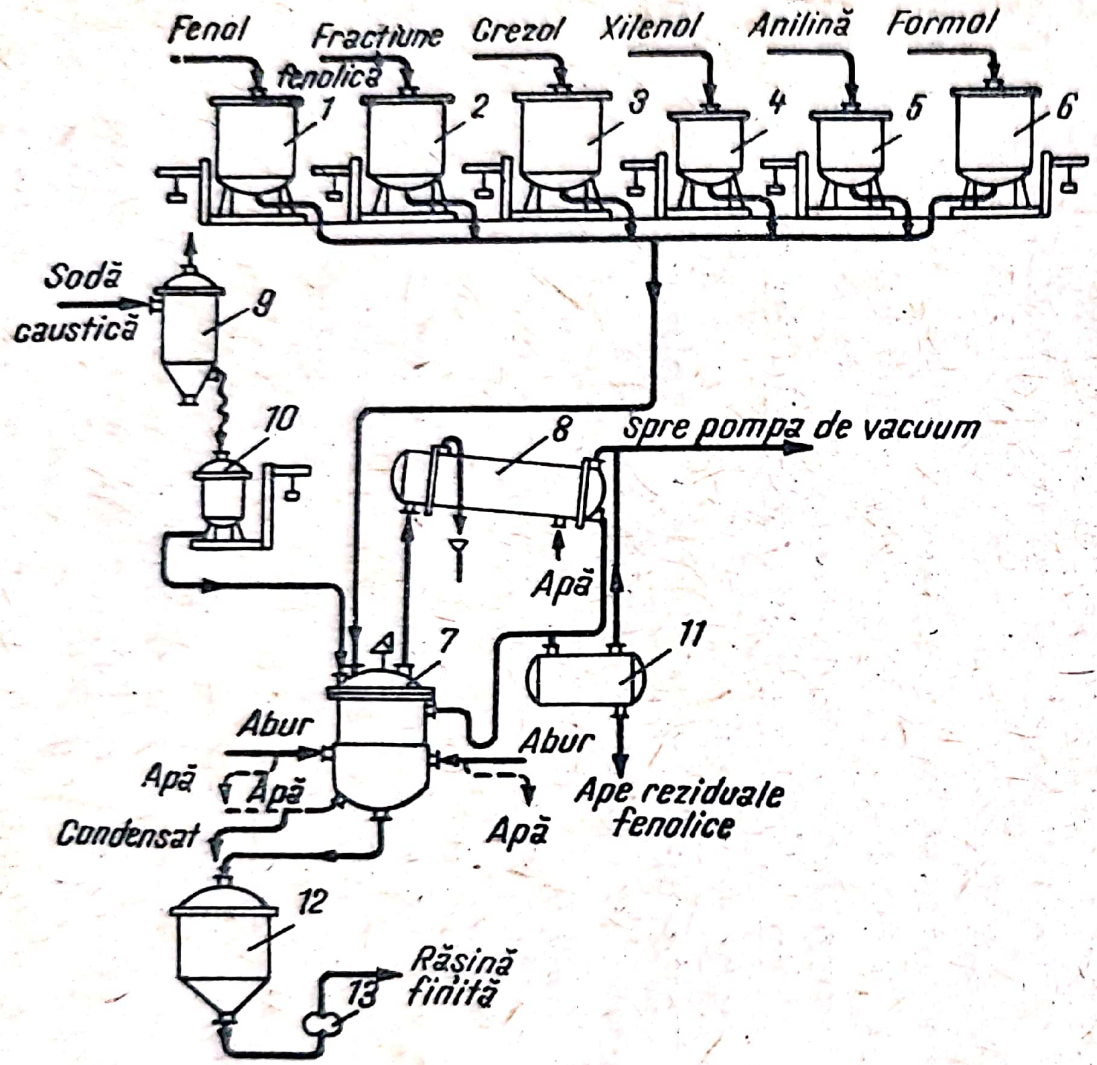


Fig. 14. Schema de fabricare a răşinilor rezolice lichide :

1–6 – vasele de măsurat gravimetrice ; *7* – reactor ; *8* – condensator ; *9* – colector sub vacuum pentru soluția de leșie ; *10* – vas de măsurat gravimetric pentru soluție de leșie ; *11* – colector pentru ape reziduale fenolice ; *12* – colector pentru răşina emulsionată ; *13* – pompă rotativă.

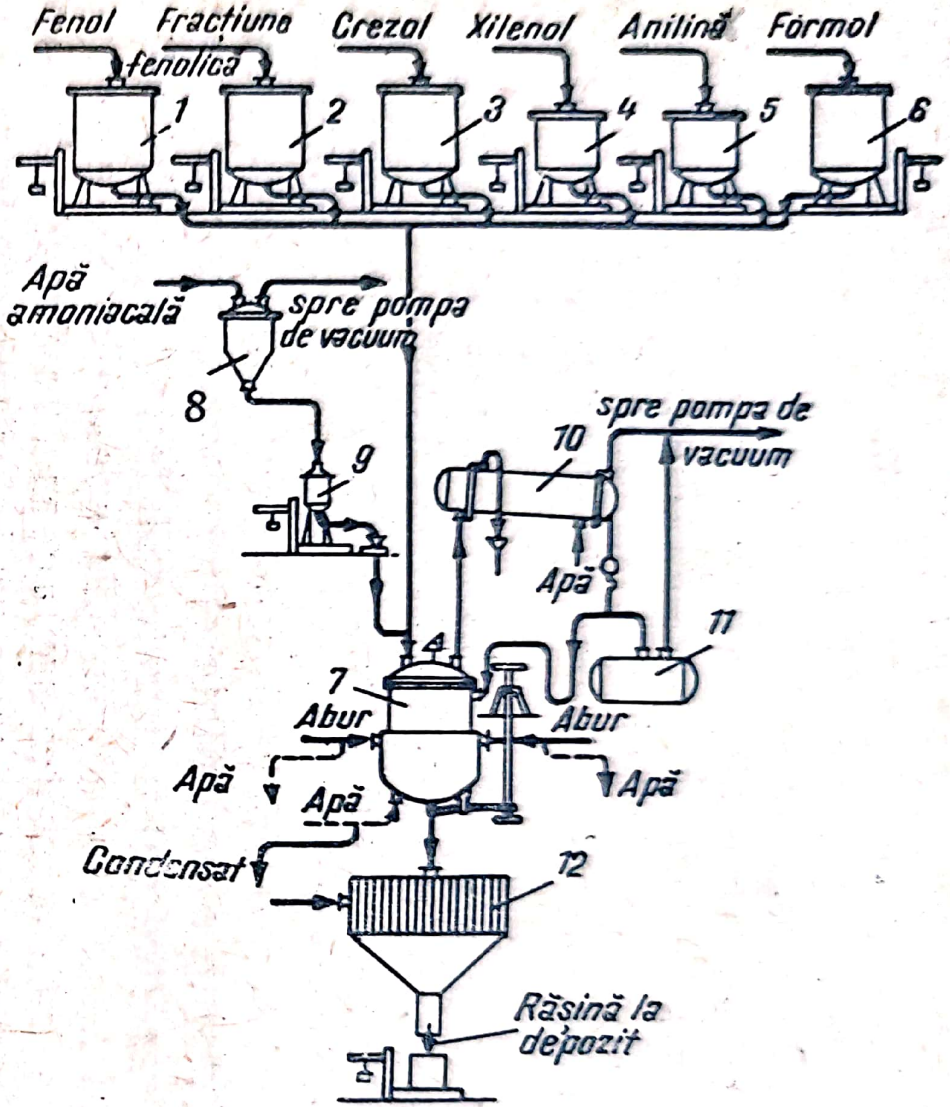


Fig. 15. Schema de fabricare a răşinilor rezolice uscate :

1–6 – vase de măsurat gravimetrice ; *7* – reactor ; *8* – colector sub vacuum pentru apa amoniacală ; *9* – vas de măsurat gravimetric pentru apa amoniacală ; *10* – condensator ; *11* – colector pentru ape reziduale fenolice ; *12* – buncăr răcitor.

Scanned with OKEN Scanner

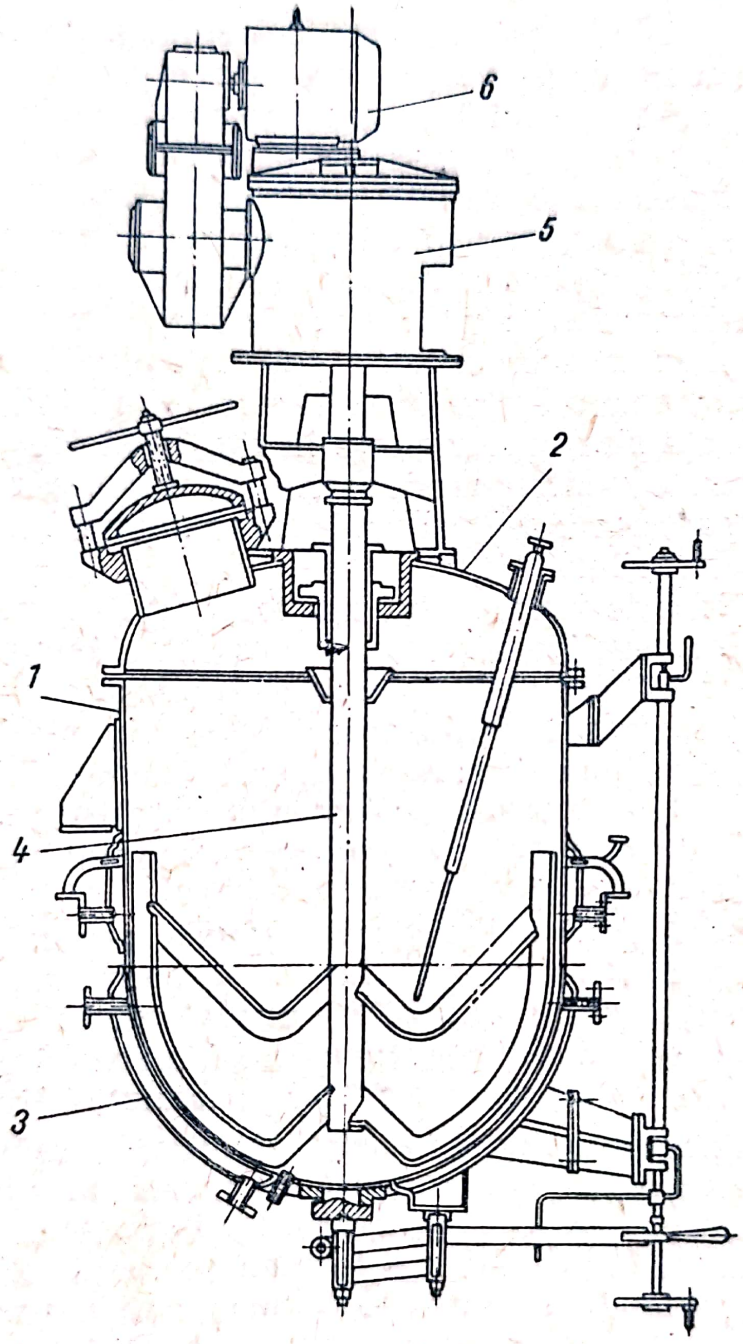


Fig. 16. Aparat de reacție pentru fabricarea rășinii rezolice :

1 – corpul cilindric ; *2* – capac ; *3* – cămașă ; *4* – amestecător ; *5* – reductor ; *6* – motor electric.

Scanned with OKEN Scanner

din reactor după anumite curbe de temperatură și de presiune, stabilite dinainte. Sfîrșitul condensării se consideră în momentul în care începe tulburarea amestecului la temperatura de fierbere.

Uscarea rășinii rezolice este o operație de răspundere, întrucît în procesul de uscare are loc o creștere rapidă a viscozității și este posibilă o gelatinizare a rășinii (trecerea rezolului în rezitol). De aceea, la uscarea rășinii rezolice o importanță deosebită o capătă controlul vitezei de gelatinizare a rășinii, a temperaturii de picurare, a transparenței rășinii după răcire ; un astfel de control trebuie să se efectueze sistematic la fiecare 10 min. La uscarea rășinii rezolice temperatura trebuie să crească uniform cel mult pînă la 95—115 °C.

Schemele tehnologice de fabricare a rășinilor rezolice lichide și uscate sînt reprezentate în fig. 14 și 15.

Reactoarele pentru condensarea și uscarea rășinilor rezolice se deosebesc constructiv de aparatele utilizate pentru sinteza novolacurilor.

În fig. 16 este reprezentat reactorul utilizat pentru fabricarea rășinilor rezolice de emulsie și pentru lacuri. Aparatul se confecționează din oțel obișnuit (întrucît procesul de policondensare se efectuează de obicei în mediu alcalin) și este prevăzut cu mantaua *3*, care se calculează de obicei pentru presiunea de 12 at. Axul agitatorului *4* este acționat prin reductorul *5*, de către electromotorul *6*, montat pe capacul *2* al aparatului.

Utilizarea unei acționări individuale asigură compactitatea aparatului și siguranța lui în funcționare. O atenție deosebită trebuie să fie acordată etanșării axului agitatorului, întrucît de aceasta depinde vacuumul în aparat și prin urmare productivitatea aparatului și calitatea producției livrate.

Pentru preîntîmpinarea posibilității de formare a dopului în ștuțul de scurgere, se montează în acesta un agitator, care este continuarea axului agitatorului principal al aparatului. Ștuțul de scurgere are o cutie de etanșare, care elimină posibilitatea apariției la variații de temperatură a unor tensiuni suplimentare în materialul pereților și al mantalei aparatului.

Productivitatea reactorului cu o capacitate de 1 m^3 este de 0,9—1,3 t/24 h, iar față de materia primă fenolică se obține 110—130 % rășină fenolică.

Lacurile și emulsiile din aparatele de reacție se evacuează în rezervoarele secției sau în ambalaj, iar rășinile uscate în vagoane frigorifice sau în camere speciale (pe pardoseală de beton sau în tavă instalată special pe pardoseală).

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 17 este reprezentat un vagonet frigorific care amintește după forma sa exterioară un filtru-presă. Plăcile de răcire *2*, răcite în interior cu apă care trece printre șicanele existente, se fixează una de alta prin cleme cu șuruburile *5*.

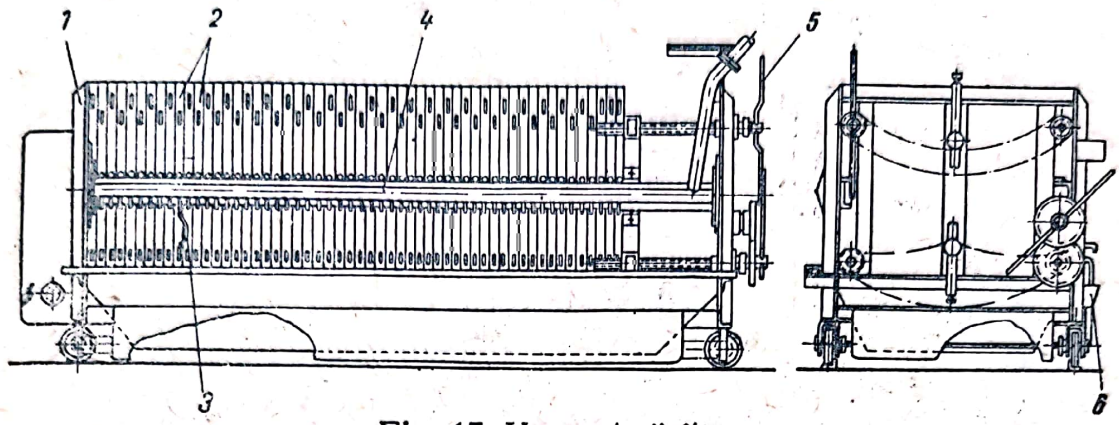


Fig. 17. Vagonet răcitor :
1 — carcasă ; *2* — plăcile de răcire ; *3* — furtunuri de cauciuc ; *4* — colector ; *5* — cleme cu șuruburi ; *6* — jgheab.

Carcasa *1* și plăcile de răcire *2* sînt din oțel sudat. Apa de răcire se introduce în colectorul *4*, se distribuie în fiecare din plăci cu ajutorul furtunurilor de cauciuc *3*. Din spațiul plăcilor apa se scurge în jgheabul *6*, de unde trece la canalizare. Roțile vagonetului sînt puse în mișcare de către un electromotor printr-o transmisie cu lanț.

Rășina se toarnă în camere între plăci. După răcirea rășinii plăcile se desfac și rășina se evacuează sub formă de bucăți.

RĂȘINI PENTRU FORMELE DE TURNARE A METALELOR ÎN COCHILII

În ultimul timp, în industria prelucrătoare metalurgică a început să se utilizeze larg metoda de turnare precisă, în forme de turnare, utilizînd rășini sintetice (turnarea în cochilii). Procesul tehnologic de turnare a metalului în formele de turnare constă din următoarele faze principale : pregătirea amestecului de turnare, confecționarea pe o placă model a jumătăților de formă și fixarea lor, turnarea metalului și curățirea pieselor turnate.

Amestecul uscat de nisip și rășină, care constă din nisip cuarțos mărunțit și 3—6 % rășină termoreactivă se toarnă pe suprafața încălzită pînă la 200—220 °C a plăcii metalice din care s-a confecționat un model de formă corespunzătoare. Rășina se topește și se formează o peliculă subțire. După

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 17 este reprezentat un vagonet frigorific care amintește după forma sa exterioară un filtru-presă. Plăcile de răcire *2*, răcite în interior cu apă care trece printre șicanele existente, se fixează una de alta prin cleme cu șuruburile *5*.

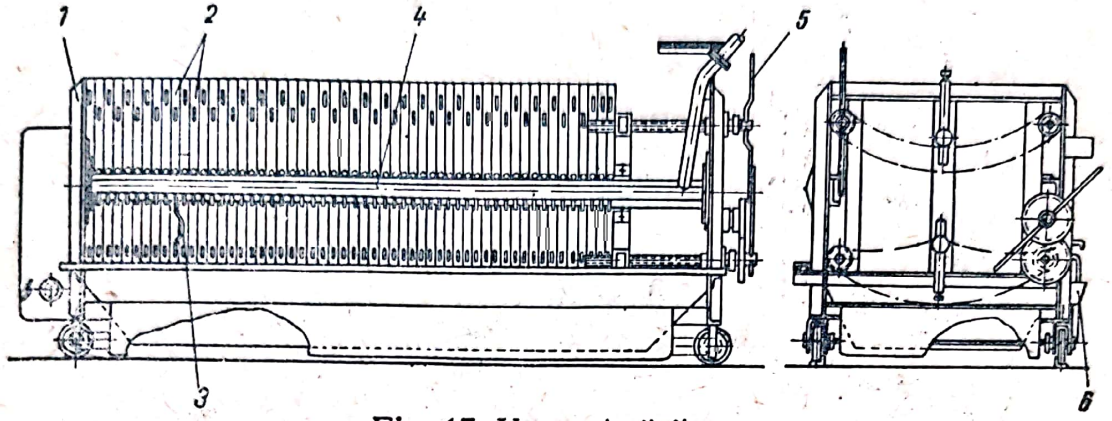


Fig. 17. Vagonet răcitor:
1 — carcasă; *2* — plăcile de răcire; *3* — furtunuri de cauciuc; *4* — colector; *5* — cleme cu șuruburi; *6* — jgheab.

Carcasa *1* și plăcile de răcire *2* sînt din oțel sudat. Apa de răcire se introduce în colectorul *4*, se distribuie în fiecare din plăci cu ajutorul furtunurilor de cauciuc *3*. Din spațiul plăcilor apa se scurge în jgheabul *6*, de unde trece la canalizare. Roțile vagonetului sînt puse în mișcare de către un electromotor printr-o transmisie cu lanț.

Rășina se toarnă în camere între plăci. După răcirea rășinii plăcile se desfac și rășina se evacuează sub formă de bucăți.

RĂȘINI PENTRU FORMELE DE TURNARE A METALELOR ÎN COCHILII

În ultimul timp, în industria prelucrătoare metalurgică a început să se utilizeze larg metoda de turnare precisă, în forme de turnare, utilizînd rășini sintetice (turnarea în cochilii). Procesul tehnologic de turnare a metalului în formele de turnare constă din următoarele faze principale: pregătirea amestecului de turnare, confecționarea pe o placă model a jumătăților de formă și fixarea lor, turnarea metalului și curățirea pieselor turnate.

Amestecul uscat de nisip și rășină, care constă din nisip cuarțos mărunțit și 3—6% rășină termoreactivă se toarnă pe suprafața încălzită pînă la 200—220 °C a plăcii metalice din care s-a confecționat un model de formă corespunzătoare. Rășina se topește și se formează o peliculă subțire. După

Scanned with OKEN Scanner

aceasta, placa cu pelicula se introduce în cuptor unde la temperatura de 350—370 °C răşina trece într-o stare infuzibilă şi insolubilă. După 1—1,5 min de şedere în cuptor, se scoate

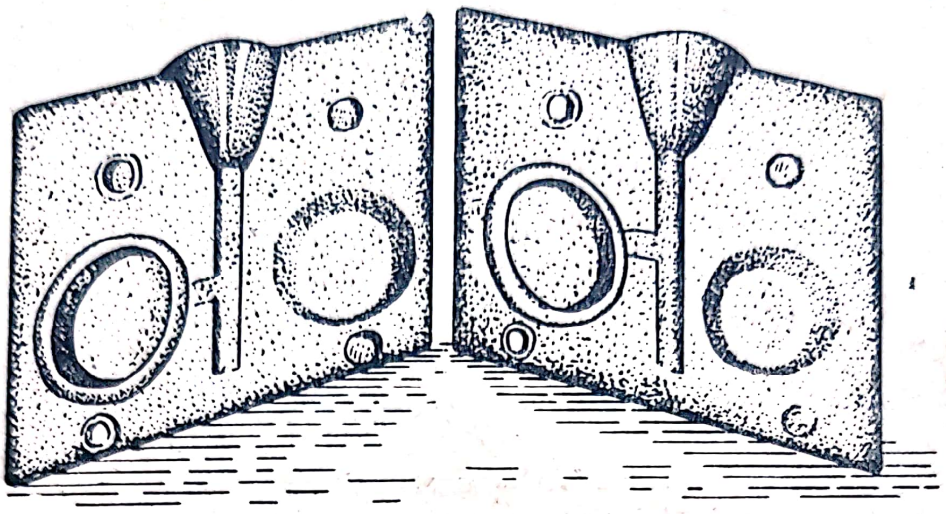


Fig. 18. Semiformele pentru turnarea în cochilii.

de pe placă cu ajutorul camelor, jumătatea de formă de turnare finită (fig. 18). Două jumătăţi de formă, obţinute în felul acesta se leagă între ele cu ajutorul unor cleme şi scoabe speciale (fig. 19) sau se încleiază, ceea ce constituie metoda cea mai raţională.

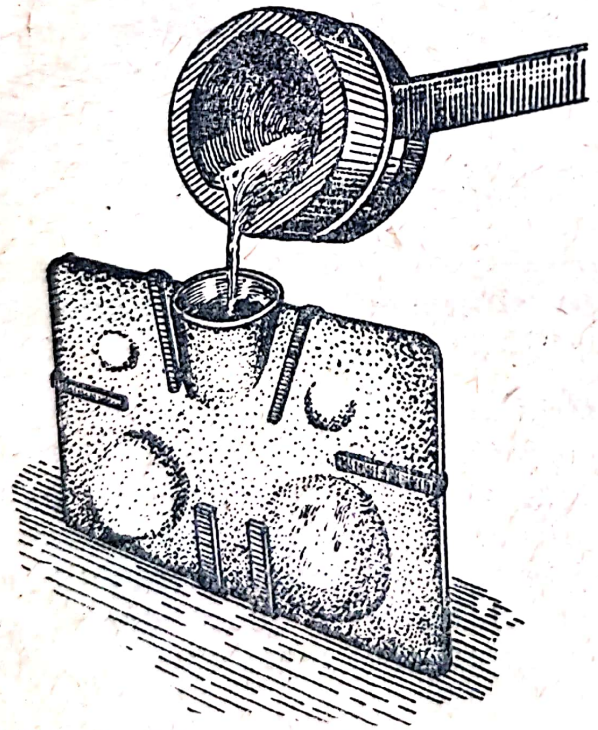


Fig. 19. Turnarea în forma de turnare (în cochilii).

Răşinile sintetice utilizate pentru turnarea în cochilii trebuie să îndeplinească următoarele cerinţe:

1) legarea rezistentă a particulelor de cuarţ între ele şi formarea unei forme de turnare, care să reziste la o sarcină mecanică însemnată (greutatea metalului turnat);

2) răşina întărită trebuie să reziste la acţiunea temperaturii pînă la 1 000 °C;

3) viteza de întărire a răşinii la 350—370 °C nu trebuie să treacă de 1—1,5 min.

Acestor cerinţe le corespund cel mai bine novolacurile fenol-aldehidice şi praful de bachelită.

Scanned with OKEN Scanner

Novolacurile fenol-formaldehidice cu un adaos de 10% hexametilentetramină trec la 150—160 °C în stare infuzibilă și insolubilă. Aceste rășini posedă o cifră de cocs mare și o stabilitate termică înaltă.

Lucrările efectuate pentru înlocuirea rășinilor fenol-aldehidice cu ureo-formaldehidice au arătat că acestea din urmă pot fi utilizate numai la turnarea metalelor neferoase, care se efectuează la temperaturi mai joase decît turnarea oțelului. Rășinile ureo-formaldehidice se întăresc ceva mai încet și formează o crustă insuficient de rezistentă. În afară de aceasta, rășinile ureo-formaldehidice pierd repede rezistența lor la acțiunea temperaturilor înalte.

Mai jos se indică consumul mediu de materiale pentru 1 t de material turnat după una din rețetele utilizate, în kg:

Nisip	800—900
Praf de bachelită	50—70
Furfurol	8—12
Ulei de siliconi	0,2
Făină de cuarț, acid boric ș. a.	20—30

O greutate specifică mare în prețul de cost al turnării în cochilii o are praful de bachelită. În legătură cu aceasta, în prezent sînt în curs lucrări de cercetare pentru înlocuirea fenolului cristalin consumat pentru fabricarea prafului de bachelită cu fenoli obținuți din șisturi, huilă și petrol. Utilizarea amestecurilor de fenol oferă posibilitatea de a se reduce prețul de cost al materialelor de formare, aproape cu 20%. Dificultatea principală la înlocuirea fenolului cristalin cu amestecurile de fenoli bruți, la fabricarea prafului de bachelită, o formează separarea de gaz în cantitate mare.

Trecerea la turnarea metalului în cochilii permite reducerea cheltuielilor de muncă cu 30—40%, consumul de metal lichid cu 30—40%, eliminarea prelucrării mecanice a obiectelor turnate și reducerea cu 50% a suprafețelor de producție. În afară de aceasta metoda de turnare în cochilii permite a se mecaniza și automatiza toate fazele principale ale procesului tehnologic. Efectul economic obținut permite ca în curs de un an să se compenseze în întregime toate cheltuielile necesare pentru organizarea atelierului de turnare în chochilii.

FENOPLASTELE TURNATE

Fenoplastele turnate se numesc produse infuzibile și insolubile și se obțin prin întărirea rășinilor lichide termoreactive în forme, la încălzire fără presiune sau sub presiune.

Scanned with OKEN Scanner

În acest caz are loc un proces lent de policondensare și rășina rezolică cu molecula mică trece în fenoplastul infuzibil și insolubil, care posedă proprietăți mecanice ridicate și care poate fi prelucrat ușor cu scule de tăiere.

Prima etapă a tehnologiei de obținere a fenoplastelor a constat în întărirea înceată a rășinilor rezolice în forme la o încălzire moderată. Perfecționarea ulterioară a tehnologiei a constat în turnarea sub o presiune mică în forme, apoi formarea la rece a amestecurilor plastice, urmată de încălzirea treptată a obiectelor formate și în sfîrșit metodele actuale, care constau în presarea la cald și turnarea sub presiune mare.

Fenoplastele turnate pot fi atît opace, cînd conțin 8—15% apă, cît și transparente, cînd sînt anhidre.

La obținerea fenoplastelor turnate prin încălzirea în forme metalice sau de sticlă, un material de calitate bună se obține numai în acel caz, în care faza finală de policondensare (întărire) se efectuează în prezență de acizi solubili în rășină. În fenoplastele turnate obținute în prezență de baze se nasc tensiuni interioare mari și la turnarea sau scoaterea din forme, iar la depozitare sau prelucrare ele crapă. Aceasta se explică prin aceea că în prezența bazelor rămîne în rășini o parte din grupele metilolice care nu au reacționat (CH_2OH), și la încălzire se scindează în vapori de apă și formaldehidă.

Prin lucrările efectuate asupra obținerii de fenoplaste turnate cu diverse materiale de umplutură organice și minerale, s-a stabilit că pot fi introduse mai mult decît 10—12% materiale de umplutură numai în rășinile termoreactive care conțin 15—20% apă.

Comportarea rășinii la întărire și calitatea fenoplastelor turnate sînt determinate de caracterul fenolilor și aldehidelor utilizate, de raportul lor molar în prima fază de condensare și de natura catalizatorului în faza de formare a rășinilor rezolice. Temperatura procesului la transformarea rășinilor cu moleculă mică în rezitol și rezită, exercită o influență mare asupra culorii fenoplastelor turnate și asupra proprietăților lor mecanice. Pentru obținerea obiectelor de culoare albă, care la depozitare îndelungată trece sub acțiunea oxigenului din aer și a luminii în galben-deschis (de tip fildeș), este necesar a conduce faza inițială de condensare în exces de formaldehidă sau de polimeri solizi ai acesteia. La întărirea rășinii termoreactive obținute, trebuie să se utilizeze, în calitate de catalizatori, acizi organici, iar *p*H-ul rășinii să aibă o valoare de 5,5—6,5. Dintre acizii organici, rezultatele cele mai bune,

Scanned with OKEN Scanner

în ceea ce privește obținerea de produse colorate în nuanțe deschise, sînt date de către acizii bibazici, de exemplu : acizii oxalic, succinic și maleic.

Rășina pentru fenoplastele turnate trebuie să posede proprietăți hidrofile ; fenoplastul turnat reține 8—15% apă în stare de dispersie. Astfel de rășini pot fi obținute prin condensarea în două trepte. La început, fenolul se condensează cu un exces de formaldehidă în prezență de baze tari cu încălzire pînă la 60 °C, fără separarea masei de reacție în straturile apos și de rășină. Apoi, după deshidratarea parțială a rășinii, se introduce acid lactic care se repartizează cu grijă în rășină prin amestecare. După aceasta rășina se încălzește pentru eliminarea unei oarecare cantități de apă (în acest caz are loc și condensarea ulterioară).

O repartizare mai uniformă a apei se realizează atunci cînd există în rășină substanțe active de suprafață și cînd se introduc adaosuri de plastifiere, care întîrzie condensarea și preîntîmpină creșterea rapidă a viscozității. Din numărul foarte mare de adaosuri încercate, care joacă rolul de plastifianți, o utilizare practică au găsit-o glicerina și dietilenglicolul și de asemenea glicerina în amestec cu alcoolii amilic și izoamilic.

La turnarea fenoplastelor, temperatura trebuie să fie ridicată treptat, temperatura de întărire e necesar să fie întotdeauna cu 15—20 °C mai mică decît temperatura la care începe să se separe o cantitate însemnată de vapori de apă. Durata de întărire la temperatura de 40—85 °C este de 50—75 h.

Fenoplastele turnate transparente se pot obține de asemenea prin condensarea într-o treaptă a fenolului cu formaldehida, dacă se utilizează în calitate de catalizatori acizii organici sau sulfonici, de exemplu, acidul oxalic sau acidul naftalinsulfonic. La condensarea într-o treaptă, în prezență de acid oxalic s-au obținut rezultate pozitive la condensarea a 1 mol de fenol și 1,5 moli de formaldehidă cu un adaos de 10—15% glicerină față de greutatea fenolului. În cazul utilizării în calitate de catalizatori a acizilor naftalinsulfonici, adaosurile de plastifiere au constat din glicerină în amestec cu alcoolul amilic sau izoamilic. Pentru obținerea fenoplastelor turnate, care să se întărească repede, catalizatorii se introduc în rezol sau în novolac, care conțin o cantitate suplimentară de formaldehidă.

Pentru obținerea fenoplastelor turnate se pot utiliza rezoli de diverse tipuri, dar cele mai potrivite pentru turnare sînt rășinile cu viscozitatea cea mai mică.

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentanții fenoplastelor turnate cunoscute în industria sovietică sînt carbolitul și neoleicoritul.

Obținerea fenoplastului turnat transparent. Un exemplu al uneia din metodele de obținere a fenoplastului turnat transparent poate fi următorul. Fenolul se condensează cu formaldehida în raport molar 1 : 2,5. După terminarea fazei de reacție izotermică, rășina se încălzește timp de o oră sub agitare. Cantitatea de apă reziduală fenolică este de 50% din greutatea formolului utilizat pentru condensare. Rășina separată, după decantare, are următoarele caracteristici :

Greutatea specifică, gf/cm^3	1,20—1,23
Viscozitatea relativă a soluției alcoolice de 10%	1,35—1,40
Conținutul de fenol, %	3—4
Conținutul de formaldehidă, %	4,5

Rășina apoasă se supune uscării sub vacuum la 80—85 °C, pentru îndepărtarea apei și a unei cantități oarecare de formaldehidă și fenol, care este antrenată de vaporii de apă. Rășina uscată se dizolvă într-un amestec azeotrop de alcool și dicloretan (la 100 kg rășină 173 kg alcool și 78 kg dicloretan), în care caz se adaugă la rășină întîi alcoolul, apoi dicloretanul. Amestecul azeotrop fierbe la 66,7 °C.

Soluția de rășină trebuie să fie bine filtrată. Pentru obținerea termoreactivității dorite a rășinii, în această soluție se pot introduce cantități suplimentare de acid oxalic. Înainte de turnarea rășinii se efectuează distilarea solventului sub vacuum. Viscozitatea relativă a soluției alcoolice a rășinii finite, de 10%, este de 1,58—1,6. În stare caldă rășina se trage în fire lungi, nu aderă la mîini, se desprinde ușor de pe sticlă. O bilă de rășină întărită, cufundată în apă nu devine albă și nu are miros de fenol. La 85—95 °C rășina se întărește în timp de 20—24 h. Întărirea rapidă a rășinii este incontestabil un avantaj al acesteia, iar în același timp este necesar a răci rășina imediat după terminarea uscării, turnînd-o în forme metalice pentru a nu admite formarea rezitolilor. Formarea lor poate fi evitată printr-o reglare strictă a *p*H-ului, prin introducerea de plastifianți și de asemenea prin utilizarea de aparatură corespunzătoare pentru răcirea și turnarea rășinii.

La condensarea după această metodă este necesar să se recupereze solventul și apele reziduale fenolice care conțin o cantitate importantă de formaldehidă.

Scanned with OKEN Scanner

RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE IONI (POLIELECTROLIȚI MACROMOLECULARI INSOLUBILI)

Din marea categorie de ioniți utilizați în prezent în tehnica sorbției, un rol preponderent îl au polielectroliții macromoleculari insolubili. Rășinile schimbătoare de ioni posedă activitate ridicată, o rezistență mecanică și stabilitate chimică mai mare decît silicații de aluminiu naturali și artificiali (permutiți și zeoliți), și decît cărbunii sulfonați. Fiind insolubili în apă și în solvenții organici, dar gomflindu-se în ele, ioniții sintetici manifestă o afinitate mare pentru schimbul de ioni.

Rășinile schimbătoare de ioni se prezintă de obicei sub formă de polimeri cu structură tridimensională sau reticulară, și care conțin grupe ionogene, care le conferă proprietățile de polielectroliți. În reacția schimbului de ioni pot lua parte toate grupele ionogene, întrucît datorită structurii reticulare a polimerului este posibilă o difuzie relativ liberă a ionilor înăuntrul granulelor lui. Proprietățile schimbătoare de ioni ale rășinii se caracterizează static prin gradul de disociere a grupelor ionogene în mediul dat și prin numărul total al acestor grupe în unitatea de volum sau de greutatea polimerului (capacitatea totală). Caracteristica cinetică a rășinii depinde de structura sa moleculară, (frecvența legăturilor transversale și dimensiunea lor) care se determină prin viteza de difuzie a ionilor în faza de rășină.

Rășinile schimbătoare de ioni, sintetice, se împart în cationiți și anioniți. Cationiții au un caracter acid bine pronunțat și sînt capabile să schimbe ionul de hidrogen cu ionul de metal. Caracterul lor acid este condiționat de existența grupelor sulfonice fosforice acide, carboxilice, sulfhidrilice și alte grupe. Anioniții posedă proprietăți bazice și sînt capabili să extragă din soluțiile apoase și neapoase anionii. Proprietățile lor bazice sînt condiționate de existența în complexul de rășină a grupelor aminice, iminice și a altor grupe bazice. În prezent s-au obținut cationiți și anioniți de diverse activități.

Rășinile sintetice utilizate pentru schimbul de ioni sînt foarte apropiate din punct de vedere al metodelor de obținere, al structurii și al compoziției chimice de rășinile sintetice utilizate în industria de materiale plastice. Ele se obțin prin metodele de condensare și polimerizare.

Există două metode de sinteză a rășinilor schimbătoare de ioni. La sinteza după prima metodă, grupele ionogene sînt conținute deja în monomerii inițiali și intră în compoziția rășinii direct în procesul de polimerizare sau condensare. După

Scanned with OKEN Scanner

metoda a doua, la început se obține polimerul, apoi se introduc în macromoleculele acestuia grupele ionogene. Avantajul principal al rășinilor obținute după prima metodă este omogenitatea și rezistența lor mecanică înaltă.

În primele lucrări asupra sintezei cationiților a fost utilizată reacția de condensare a fenolilor polifuncționali cu formaldehida în prezența unor cantități mari de catalizatori acizi [1]). Ulterior prin sulfonarea unor astfel de rășini s-a realizat o creștere importantă a proprietăților lor schimbătoare de ioni.

Scheletul structural al sorbenților sulfofenolici, care condiționează rezistența lor la apă, duritatea, rezistența relativă a particulei și alte proprietăți, care determină particularitățile tehnologice de efectuare a procesului sorbției îl constituie rășina fenol-formaldehidică. În procesul schimbului de ioni, participă în special grupele sulfonice, introduse special în compoziția rășinii și parțial grupele hidroxilice ale fenolului, care nu au intrat în reacție în procesul de formare a rășinii.

Pentru obținerea rășinilor fenol-sulfonice, condensarea fenolului cu formaldehida se efectuează în prezență de sulfit sau bisulfit de sodiu, sau se condensează acid fenol-sulfonic cu formaldehida.

În acizii fenol-sulfonici, grupa sulfonică poate să se găsească în pozițiile *p*- și *o*- față de grupa hidroxilică a fenolului, în care caz sulfonarea înaintată a fenolului natural este defavorabilă proprietății acestuia de a intra în reacție cu formaldehida. Din toți derivații fenol-sulfonici ai fenolului numai acidul *p*-fenol-sulfonic formează rășini, care în prezența unei cantități de fenol pot să treacă în compuși macromoleculari insolubili cu structură tridimensională. Fenolul nesulfonat păstrează trei atomi mobili de hidrogen și de aceea constituie nucleul de legătură *(puntea)* între macromoleculele liniare ale rășinii fenol-sulfonice. Odată cu mărirea cantității de fenol în compoziția rășinii fenol-sulfonice se micșorează conținutul de sulf în aceasta și scade rezistența la apă (se obține o rășină cu o structură mai friabilă). În prezent s-a elaborat metoda de fabricare a sorbentului sulfofenolic care conține pînă la 13,7% sulf.

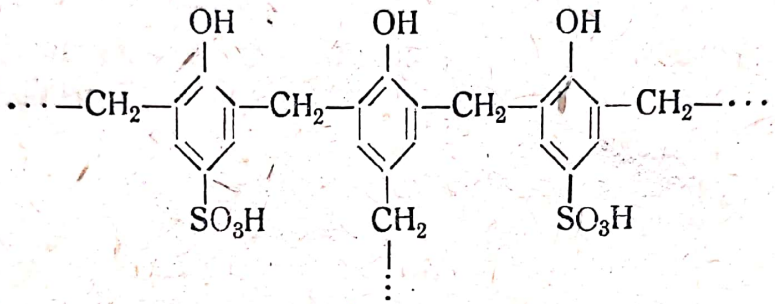
Rășinile fenol-sulfonice, obținute prin introducerea de grupe sulfonice în rășina fenol-formaldehidică, au proprietăți mai slabe. Sulfonarea produselor intermediare de condensare

---

[1]) Pentru prima dată condensarea fenolului cu formaldehida în prezența unei cantități mari de acizi sulfonici a fost realizată în 1910 de G. S. Petrov cu colab. săi.

Scanned with OKEN Scanner

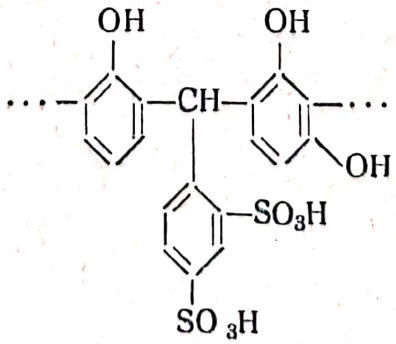
a fenolului cu formaldehida, îngreuiază trecerea rășinii în stare infuzibilă și insolubilă, ceea ce provoacă scăderea stabilității acesteia față de acțiunea apei și a leșiilor și micșorează rezistența ei. Sulfonarea rășinii, care se găsește în fază de rezită este posibilă numai în condiții de temperatură foarte stricte, altfel se provoacă o dezagregare parțială a rășinii. Conținutul de sulf în sorbenții sulfo-fenolici de un asemenea tip nu întrece 3—4% și așezarea grupelor sulfonice în acestea are un caracter întîmplător. În Uniunea Sovietică rășinile schimbătoare de cationi care sînt produse de policondensare a acizilor fenolsulfonici, fenolului și formaldehidei se livrează sub denumirile de MSF și KU-1. Structura acestor ioniți poate fi reprezentată schematic în modul următor :



Capacitatea rășinilor sulfo-fenol-formaldehidice la un *p*H=3 este de 1,7—1,8 mval/g, la *p*H=9 crește pînă la 2,2—2,4 mval/g. Umflarea în apă variază de la 60 pînă la 80%.

În străinătate astfel de rășini se livrează sub denumirile de *Vofatit-P*, *Amberlit JR*-100 și *JR*-105, *Dowex*-30 și altele.

O dată cu acizii fenol-sulfonici se propune a se utiliza pentru sinteza ioniților acidul rezorcinsulfonic (*Vofatit-KS*), acidul crezolsulfonic, acidul naftalinsulfonic (*Ionit KU*-5) și de asemenea produsele de sulfonare a ligninei. La policondensarea rezorcinei, fenolului și a acizilor benzaldehid-disulfonici se obține rășina (schimbătoare de cationi, *Vofatit-K*), avînd următoarea structură :



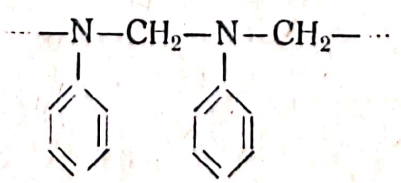
Pentru sinteza rășinilor schimbătoare de ioni, care conțin carboxil, s-au propus cîteva metode. Una din ele constă în

reacţia fenolului cu acroleina şi amida parţială a acidului oxalic (acid oxaminic). Răşina care conţine grupele carboxilice se poate obţine de asemenea prin condensarea acidului 1, 3, 5, rezorcilic cu formaldehida în mediu alcalin.

S-a stabilit de asemenea posibilitatea de obţinere a răşinilor prin policondensarea mono-oxifenil-fosfatului cu formaldehida *(Ionit-RF)* şi a acidului monooxifenilarsonic cu fenolul şi formaldehida (*Ionit-AF*). Răşinile schimbătoare de cationi care conţin resturi de acid ortofosforic se caracterizează printr-un grad de disociere mai mic, în comparaţie cu răşinile sulfo-fenolice şi printr-o creştere mai accentuată a capacităţii odată cu creşterea *p*H-ului mediului. În medii neutre capacitatea de schimb a unor astfel de răşini este de 3,6 mval/l şi la un *p*H=10 el atinge 6,8 mval/l. Răşinile schimbătoare de ioni cu acid arsenic posedă un grad de disociere şi mai mic. Capacitatea lor *p*H=7 este de 1,8 mval/l, iar la *p*H=10 numai 3,4 mval/l.

Majoritatea metodelor recomandate pentru sinteza anioniţilor se bazează pe reacţiile aminelor sau poliaminelor aromatice. Una din primele răşini schimbătoare de anioni a fost sintetizată din metafenilendiamină şi formaldehidă cu utilizarea în calitate de catalizator a acidului clorhidric.

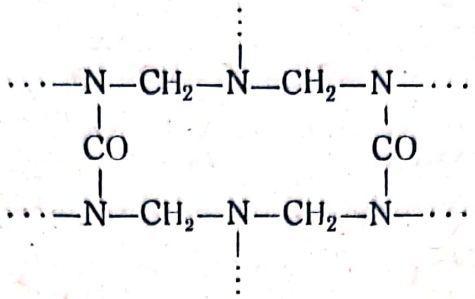
Unii cercetători consideră că răşinile schimbătoare de ioni cu activitate înaltă pot fi obţinute numai din amine puternic bazice (amide, imine), de exemplu, guanidina, melamina, difenilamina etc. Ei consideră că proprietăţile răşinilor schimbătoare de anioni se găsesc în dependenţă directă de bazicitatea substanţei iniţiale. Conform acestor ipoteze capacitatea schimbătoare de ioni de obicei nesatisfăcătoare a răşinilor anilino şi ureoformaldehidice se explică printr-o bazicitate slabă a anilinei şi ureei. Totuşi, în acest caz nu se ia în considerare că grupele aminice şi iminice care intră în compoziţia substanţelor iniţiale, ca rezultat al reacţiei de condensare suferă modificări esenţiale. De exemplu, la condensarea anilinei cu formaldehida se obţine o răşină cu structura :



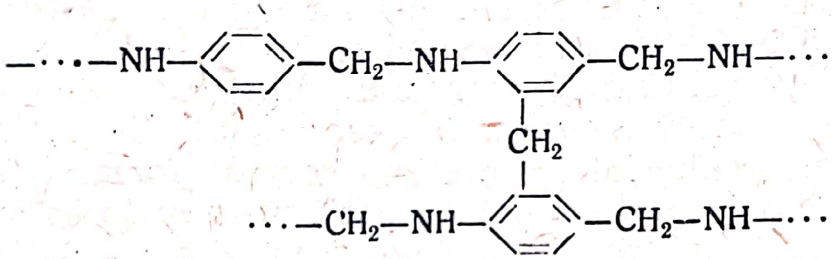
Ea nu conţine grupe aminice primare cum ar fi anilina, ci terţiare şi de aceea posedă proprietăţi mult mai puţin bazice.

Scanned with OKEN Scanner

Răşinile ureo-formaldehidice obişnuite conţin grupele —N— şi —CO—N— şi au structura :



Ele posedă de asemenea proprietăţi bazice slab pronunţate şi de aceea şi o capacitate schimbătoare de ioni redusă. În acelaşi timp, la condensarea anilinei cu formaldehida într-un mediu puternic acid se obţin răşini cu structura :



conţinînd grupe NH— ; posedă o capacitate schimbătoare de ioni pronunţată.

Studiind reacţia de condensare a compuşilor aminici şi amidici cu formaldehida, A. B. Davankov, G. S. Petrov ş. a. au arătat că procesele de reducere care au loc la formarea răşinilor aminice şi care favorizează creşterea numărului de grupe aminine şi iminice din răşini, măresc sensibil capacitatea lor schimbătoare de ioni.

La obţinerea răşinilor schimbătoare de anioni din diamine şi poliamine, în reacţia de condensare cu aldehidele, participă o parte relativ mică de grupe aminice şi iminice ale substanţelor iniţiale. Restul grupelor bazice intră în complexul de răşină fără modificări şi conferă răşinii o activitate înaltă. Ca exemplu, pot servi răşinile obţinute prin condensarea *m*-fenilendiaminei şi polietilenidaminei cu formaldehida.

Cercetătorii sovietici au obţinut prin policondensarea trimetilolmelaminei în mediu acid, anionitul *AN*-1 slab bazic. A. B. Paşkov, M. V. Vittih, I. V. Samborski, au propus de asemenea a se obţine anioniţi prin condensarea polietilenpoliaminelor cu fenolul şi formaldehida (*AN*-2*F*). Prin alegerea mediului inert şi a regimurilor de policondensare s-a reuşit

Scanned with OKEN Scanner

să se obțină acest ionit sub formă de granule sferice (*AN-2FG*). Rășina face parte din anioniții slab bazici. Dezavantajul esențial al unor astfel de rășini îl constituie prezența în structura lor a grupelor oxifenilice, care în procesul de regenerare cu leșie se transformă în fenolați. În procesul de sorbție are loc o substituire a ionilor de metal cu ionii de hidrogen.

Anioniții cu o compoziție analogă se produc în S.U.A. de către firma „Rohm a. Haar", livrate sub denumirea de *IR-4B*.

În mod practic schimbul de ioni se realizează prin două metode: a) în condiții statice, b) în condiții dinamice. În primul caz ionitul este acoperit cu soluția din care se cere a fi extras unul sau celălalt ion, se agită periodic și apoi soluția se filtrează. Metoda dinamică constă în trecerea soluției prin coloana umplută cu ionit. Această metodă este mai comodă și de aceea, are o aplicare industrială mai mare.

Procesele schimbătoare de ioni pot fi împărțite în cinci grupe mai importante: 1) schimbul de ioni propriu-zis; 2) separarea electroliților; 3) concentrarea electroliților; 4) îndepărtarea electroliților; 5) alte procese schimbătoare de ioni.

Domeniile de utilizare a ioniților sînt foarte diferite. Rășinile schimbătoare de ioni au găsit utilizare practică pentru dedurizarea apei, purificarea de sărurile minerale a soluției de difuzie în industria zahărului, pentru desalifierea apei marine. O importanță mare o au ioniții pentru dedurizarea apei necesare alimentării cazanelor pînă la un conținut remanent de electroliți de 0,1 mg/l. Cu ajutorul ioniților poate fi extras nichelul din soluții care conțin o cantitate importantă de clorură de sodiu și de asemenea se pot extrage selectiv ionii de aur din soluțiile de săruri cianice. Rășinile ionice sînt apte pentru separarea ionilor metalelor pămîntoase rare: pentru separarea lantanidelor cu obținerea a zece elemente diferite, pentru separarea elementelor care aparțin grupei actinidelor ș. a. Cu ajutorul cationiților se poate separa cuprul de fier și aluminiu, manganul și vanadiul de fier, niobiul de titan, molibdenul de reniu, reniul de vanadiu și wolfram ș. a.

Utilizînd gradul diferit de permeabilitate a macromoleculelor ioniților, se poate efectua o sorbție selectivă a ionilor de dimensiuni diferite; se pot separa ionii organici mari de electroliții anorganici, se pot separa antibioticele, proteinele, alcaloizii și vitaminele.

Ioniții au căpătat o utilizare practică largă pentru purificarea soluțiilor de electroliți, concentrarea ionilor și separarea cationilor de anioni, determinarea activității diverșilor ioni în soluții și pentru măsurarea mobilității ionilor. Cu ajutorul

Scanned with OKEN Scanner

ioniților se purifică vinurile de ionii de fier, calciu și potasiu, se reglează aciditatea vinurilor și se obține acidul tartric din deșeuri.

În chimia analitică, ioniții se utilizează pentru concentrarea soluțiilor diluate, separarea ionilor analogi după indici analitici, pentru îndepărtarea ionilor nedoriți ș.a.m.d., în industria farmaceutică pentru separarea acizilor aminici, extragerea alcaloizilor etc. Ioniții își găsesc întrebuințare și în medicină, în calitate de substanțe medicamentoase, la tratarea insuficienței cardiace, a degerăturilor, a cirozei ficatului etc.; de asemenea se pot utiliza și pentru modificarea conținutului de săruri în organism. Ioniții se utilizează de asemenea pentru îndepărtarea ionilor de calciu din sînge, ceea ce împiedică coagularea acestuia, păstrînd totodată proprietățile prețioase ale sîngelui în timpul conservării.

În ultimul timp ioniții au început să fie utilizați în calitate de catalizatori la condensarea furfurolului cu aldehidele, formaldehidei cu etilenglicolul, la esterificarea acizilor și alcoolilor organici, la obținerea cianhidrinelor, la etilarea cianică, la hidroliza esterilor și hidratarea catalitică a oxidului de etilenă în etilenglicol. Utilizarea ioniților în calitate de catalizatori mărește randamentul reacției principale, micșorează rezenificarea produselor de reacție, reduce coroziunea aparaturii și dă posibilitatea de a se separa ușor catalizatorul de produsul finit.

Schimbul de ioni se folosește pentru neutralizarea formolului, pentru separarea fenolului din apele reziduale, în industria de cauciuc sintetic, în fabricarea pentaeritritei și altele.

RĂȘINI FENOL-ALDEHIDICE COMPOUNDATE

În prezent, obiectele tehnice din compuși macromoleculari trebuie să corespundă unor cerințe foarte variate cum ar fi: rezistență termică ridicată, indici mecanici și dielectrici ridicați, rezistență la apă, rezistență chimică, stabilitatea proprietăților la o exploatare îndelungată a obiectelor, combinarea rezistenței la frig cu stabilitatea la benzină și ulei și altele. Totuși, nici unul din tipurile existente de polimeri nu poate să satisfacă întregul complex de cerințe indicate. În legătură cu aceasta s-a ivit necesitatea de compoundare a diverselor tipuri de polimeri, pentru obținerea materialelor care să posede complexul de proprietăți cerute.

În industria actuală de materiale macromoleculare și-au găsit deja o utilizare largă produsele de copolimerizare a doi

Scanned with OKEN Scanner

sau mai mulți monomeri. Produsele de condensare în mai mulți componenți sînt mai puțin răspîndite și mult mai puțin studiate.

Toți copolimerii cunoscuți care conțin nuclee de monomeri de două tipuri diferite (A și B) pot fi împărțiți în următoarele grupe :

1. Copolimerii cu așezare neregulată a nucleelor A și B :

... ABBAABBBABBAAA ...

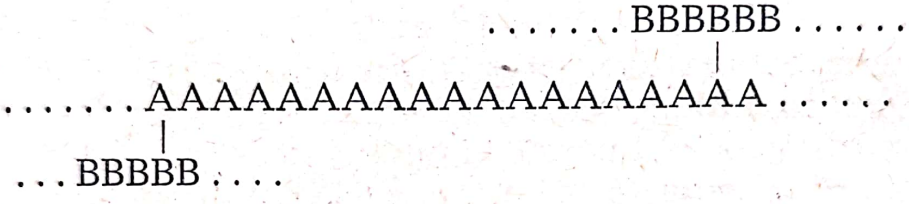
2. Copolimerii cu așezarea regulată a nucleelor A și B :

... ABABABABABABABAB .....

3. Polimerii în bloc :

.... AAAAAAAAA—BBBBBBB—AAAAAA ....

4. Polimeri grefați :



Interesul cel mai mare îl prezintă copolimerii grupelor a treia și a patra, care se pot obține prin combinarea a doi sau cîțiva polimeri sau a polimerilor cu monomerii. Printr-o alegere corespunzătoare a substanțelor inițiale se poate obține copolimerul cu proprietățile stabilite dinainte. De exemplu, în unul și același material se poate combina rezistența la căldură a rășinilor fenol-formaldehidice cu elasticitatea mare a cauciucului, se poate obține un material foarte rezistent pe bază de polistiren, cauciuc ș.a.

Polimerii în bloc și polimerii grefați pot fi obținuți atît prin metode chimice în special prin mecanismul radicalic al reacției, cît și cu ajutorul metodelor mecanochimice. Ultimele metode constau în acțiunea mecanică intensivă asupra polimerilor (vălțuire, presare cu șnec, acțiunea mecanică cu dispozitive speciale modificatoare etc.), care conduc la ruperea catenelor polimerilor și formarea de macroradicali liberi. Ca rezultat al reacției macroradicalilor formați (în mediu de gaz inert) se obțin noi tipuri de polimeri.

Dintre metodele chimice de obținere a polimerilor în bloc, cea mai răspîndită (în special pentru materialele termoreactive) este metoda care constă în legarea blocurilor de polimeri care au grupe terminale capabile să reacționeze cu ajutorul compușilor bifuncționali. O altă metodă constă în utilizarea polimerului bloc, cu grupe de peroxizi la capetele

Scanned with OKEN Scanner

macromoleculei. La descompunerea acestor grupe de peroxizi se inițiază polimerizarea unui oarecare alt monomer. În afară de aceasta, există o metodă, după care la început se polimerizează unul din monomeri, iar după formarea în amestecul de reacție a radicalilor activi de polimeri se adaugă un alt monomer, care reacționează cu acești radicali activi, cu formarea de copolimer-bloc. Esența metodei a patra constă în sinteza polimerului-bloc cu grupe ușor scindabile sub acțiunea razelor ultraviolete. Macroradicalul format în acest caz, provoacă polimerizarea unui alt monomer, ceea ce are ca rezultat formarea de blocpolimeri.

Compoundarea rășinilor fenol-formaldehidice cu carbamidice

Prin compoundarea rășinilor carbamidice cu rășinile fenol-formaldehidice solubile în apă, în prezența esterilor acizilor dicarboxilici grași sau aromatici, se obțin rășini care posedă proprietăți de adezivi. La încleierea lemnului cu ajutorul acestor rășini se realizează o rezistență mare a îmbinării, care este stabilă la acțiunea apei.

Rășinile utilizate pentru amestecurile de presare au fost obținute prin compoundarea novolacurilor cu carbamidice în prezență de alcool. Astfel de rășini au avut indici mai buni, decît produsele de policondensare a ureei, fenolului și formaldehidei, care conțin de obicei o cantitate importantă de fenol liber.

Un mare interes îl prezintă produsele de compoundare a rășinilor fenol-formaldehidice cu rășinile carbamidice pe bază de esteri metilolici ai dimetilolureei. Astfel de rășini carbamidice, obținute prin condensarea dimetilolureei cu formaldehida, în prezență de alcooli cu molecule mici (de exemplu, alcool metilic sau etilic) și solubile ușor în apă și în alcool etilic, se compoundează ușor cu rășinile fenol-formaldehidice de tip rezolic, prin încălzire în soluții alcoolice. Din rășinile rezolice colorate în nuanțe deschise, la un raport între rășina fenol-formaldehidică și carbamidică de 1 : 1 (considerate în produse uscate) se poate obține un amestec de presare de aceeași culoare, care nu își modifică culoarea la depozitare și care posedă o rezistență mecanică înaltă. Rășinile ureoformaldehidice insolubile în apă, pe bază de esteri butilici ai dimetilolureei, compoundîndu-se în soluții alcoolice cu rășinile de tip novolac, formează rășini termoreactive, care se întăresc repede la încălzire.

Scanned with OKEN Scanner

La compoundarea rășinilor ureo-melamino-formaldehidice cu rășinile-fenol-formaldehidice de tip novolac și rezol, incolore, prin introducerea unei cantități oarecare de alcooli polihidroxilici se pot obține rășini transparente. Datorită folosirii de rășini fenol-formaldehidice se obțin obiecte turnate, fără crăpături. Introducerea de alcooli polihidroxilici favorizează obținerea de materiale plastice transparente.

Prin compoundarea rășinilor fenolice cu carbamidice se pot obține materiale foarte variate, de la adezivi, amestecuri de impregnare și acoperire, pînă la materiale de presare cu destinație diferită. După cum s-a stabilit, la compoundarea acestor rășini, au loc în special procese de condensare.

Compoundarea rășinilor fenol-formaldehidice cu poliamide

În literatura străină de brevete se descriu diverse metode de compoundare a rășinilor poliamidice cu fenol-formaldehida. Aceste metode constau în topirea novolacurilor cu poliamide, condensarea ulterioară a produselor obținute cu formaldehida sau în topirea poliamidei cu fenol și condensarea ulterioară cu formaldehida și polimerii acesteia în mediu acid. Ca rezultat al compoundării cu poliamidele, rășinile fenol-aldehidice își măresc rezistența termică, rezistența la apă, adeziunea la metale etc.

Compoundarea rășinilor fenol-formaldehidice cu clorură de polivinil și cu clorură de poliviniliden

Produsele de compoundare a polimerilor vinilici, care conțin clor, cu rășinile fenol-formaldehidice prezintă un interes deosebit, întrucît rășina fenol-formaldehidică capătă în acest caz o rezistență la apă și o rezistență termică ridicată, iar în unele cazuri și o rezistență mecanică mare. La fabricarea prafurilor de presare pe baza unor astfel de rășini compoundate se utilizează în calitate de material de umplutură făina de lemn îmbibată cu alcooli fenolici și materiale de umplutură minerale. Înlocuirea făinii de lemn cu materiale de umplutură minerale dă posibilitatea de a se obține amestecuri colorate.

Procesul de obținere a amestecurilor fenol-formaldehidice cu derivați clor-vinilici constă din următoarele operații :

1. Amestecarea într-o moară cu bile a novolacului, derivatului clor-vinilic, hexametilen-tetraminei, stabilizatorilor, pigmenților.

Scanned with OKEN Scanner

2. Vălțuirea la cald a rășinii obținute, măcinarea masei răcite și tabletarea.

Cantitatea de clorură de polivinil variază în limitele de 15—30 % față de greutatea novolacului.

Produsele de compoundare a novolacului cu clorură de polivinil, în prezența de hexametilen-tetramină, amestecate cu diverse materiale de umplutură se livrează pe scară industrială sub denumirea de *fenolit* (marca *fenolit*-1, *fenolit*-2, *fenolit-RT* și alții). Aceste materiale de presare se deosebesc prin rezistența la apă și rezistența chimică.

Date despre procesul tehnologic de fabricare a fenolitului și asupra proprietăților lui sînt arătate la p. 141.

La compoundarea novolacului cu clorura de polivinil în prezență de hexametilen-tetramină, are loc probabil, legarea macromoleculelor liniare ale novolacului și ale clorurii de polivinil. În același timp, după cum indică datele experimentale, în rășina compoundată rămîne clorură de polivinil liberă, care formează cu rășina fenol-aldehidică o topitură.

Compoundarea rășinilor fenol-formaldehidice cu cauciucuri

Compoundarea rășinilor fenol-formaldehidice cu cauciucul se efectuează în mediu de emulsie apoasă, în prezența unui solvent.

Fenolul se condensează cu formaldehida după care se adaugă cauciucul. S-a propus ca înainte de compoundare să se oxideze sau să se clorureze cauciucurile naturale și sintetice.

Metoda industrială de obținere a rășinilor compoundate prevede compoundarea novolacurilor cu cauciucul butadienă-nitril acrilic în prezență de hexametilen-tetramină ca substanță de întărire și în prezență de adaosuri de vulcanizare. Ca produse inițiale servesc de obicei novolacuri bine măruntite, care conțin o cantitate minimă de fenol liber. Pentru obținerea de mase de presare rigide, novolacul se topește cu 15—25 % cauciuc. Amestecul de novolac cu cauciuc se amestecă apoi cu materialul de umplutură (organic sau mineral), cu hexametilen-tetramina, cu adaosuri care vulcanizează cauciucul și cu pigmenți, după care se prelucrează în compoziția de presare prin metoda obișnuită. Presarea compoziției pe bază de polimeri compoundați se efectuează aproximativ în aceleași condiții ca și presarea fenoplastelor. Prin presare pot fi confecționate obiecte complicate cu armătură metalică.

Scanned with OKEN Scanner

Materialul obținut are o rezistență la șoc de 8—12 $kgf \cdot cm/cm^2$, limita de rezistență la încovoiere peste 500 kgf/cm^2, rezistența termică după Martens în limitele de 120—130 °C. Obiectele sînt rezistente la acțiunea apei și a condițiilor atmosferice.

În U.R.S.S. se livrează rășini fenol-formaldehidice compoundate cu cauciucul, sub formă de prafuri de presare de tipul FKP-1 ; FKPM-10 și FKPM-15. Date asupra proprietăților acestora sînt arătate la pag. 140.

Compoundarea rășinilor fenol-formaldehidice cu polivinil-acetali

La compoundarea rășinilor fenol-formaldehidice cu polivinil-acetali se obțin rășini termoreactive, utilizate pentru confecționarea compozițiilor de presare, a cleiurilor și a substanțelor de etanșeizare. Pentru obținerea rășinilor compoundate de tipul indicat se utilizează cel mai frecvent rășinile de tip rezolic cu butiral polivinilic și fenol-aldehide, în care caz compoundarea se efectuează în soluții de acetonă sau alcoolice. La prepararea adezivilor elastici, pentru încleierea țesăturii și a pielii, în rășinile polivinil-acetal-fenol-formaldehidice se introduc adaosuri de plastifiere, care posedă o adeziune bună față de materialele care se încleiază. În unele cazuri, polivinil-acetalii se topesc cu rășini de tip novolac, se introduce hexametilen-tetramina pentru întărirea rășinii novolac și după adăugarea materialelor de umplutură compoziția uscată prin pulverizare se depune pe suprafața care se încleiază.

Din soluțiile alcoolice de rășini polivinil-acetal-fenol-formaldehidice se pot obține de asemenea pelicule.

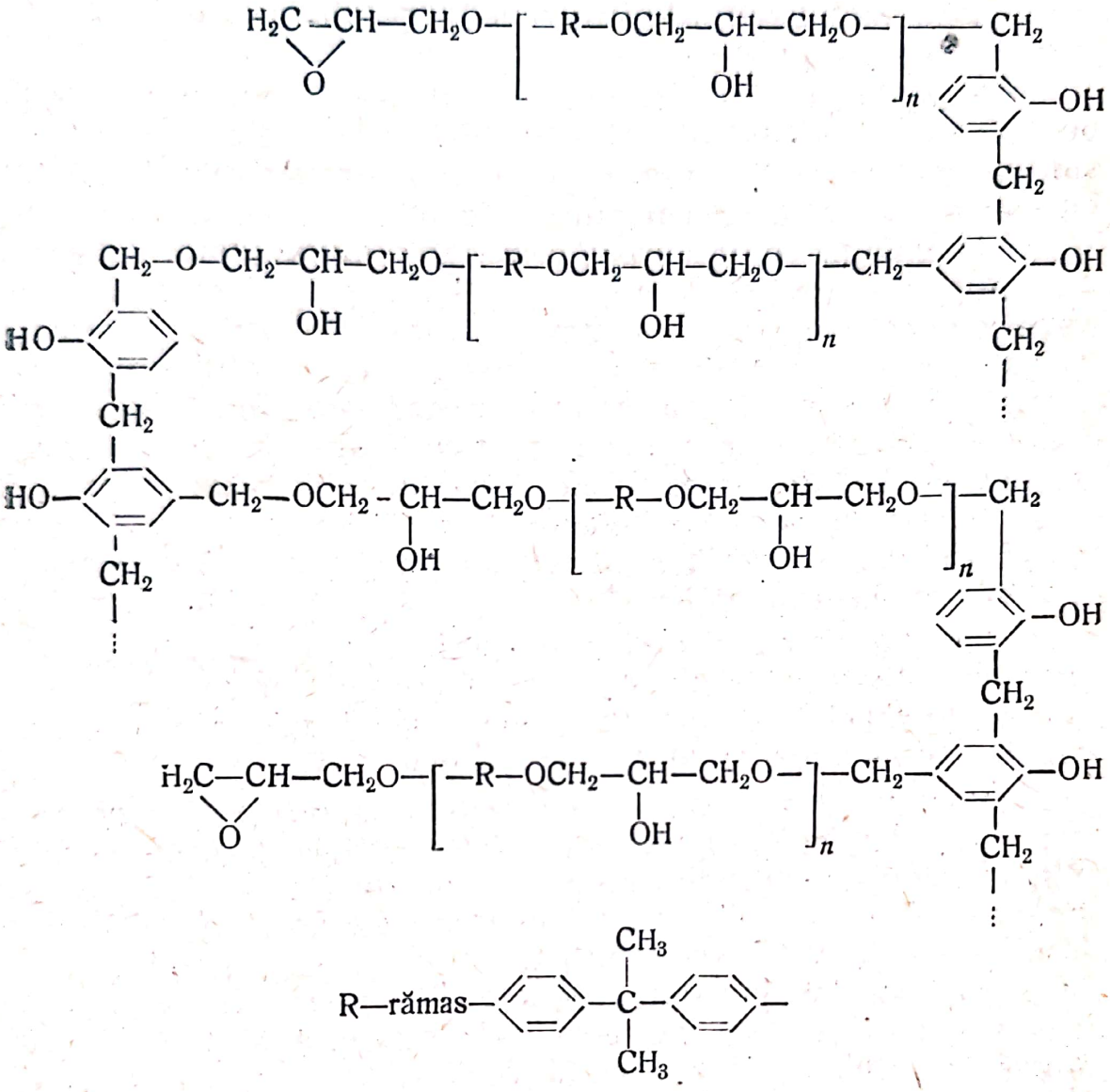
La compoundarea polivinil-acetalilor cu rășinile rezolice, o parte din grupele metilolice ale rășinii rezolice intră în reacția de condensare cu grupele hidroxilice libere ale polivinil-acetalilor, iar o parte din componenții introduși rămîne în stare nemodificată și poate fi extrasă cu un solvent.

Compoundarea rășinilor fenol-formaldehidice cu epoxidice

Un mare interes îl prezintă polimerii bloc obținuți din rășinile rezolice, epoxidice și fenol-formaldehidice și care se deosebesc printr-o rezistență termică înaltă. Astfel de polimeri bloc se formează prin reacția grupei epoxi terminale, cu capacitate de reacție, cu grupele hidroxilice ale fenolului

Scanned with OKEN Scanner

și metilolice ale rășinii fenol-formaldehidice. În acest caz se formează legături eterice și se obțin blocpolimerii cu următoarea structură :



Defenolarea apelor reziduale rezultate de la fabricarea rășinilor

La fabricarea rășinilor fenol-aldehidice se obțin în cantitate mare ape reziduale fenolice, care conțin următorii componenți (date medii) :

	kg/m³
Fenol	40
Formaldehidă	30
Metanol	10—100

Cu tot conținutul mic de fenol, metanol și formaldehidă din apele reziduale, evacuarea lor la canal nu este admisă din considerente sanitare.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul de metanol în apa reziduală depinde de concentrația lui în formolul utilizat pentru fabricarea rășinilor. Separarea metanolului după defenolare nu prezintă greutăți mari și poate fi realizată prin rectificare. Apele reziduale pot fi evacuate la canal.

În industria cocso-chimică se utilizează o serie de metode de recuperare a fenolului din apele fenolice, din care interesul cel mai mare îl prezintă metoda de extragere a fenolului cu acetat de butil. Apa reziduală fenolică și acetatul de butil se pompează în contracurent prin patru extractoare. Acetatul de butil care conține fenol, rezultat din primul extractor, se supune rectificării sub vacuum. Acetatul de butil se recirculă în fabricație, iar fenolul se utilizează pentru obținerea rășinilor [1]). Apa din ultimul extractor care conține 0,25—2 g/l fenol se introduce în coloana de evaporare pentru distilarea acetatului de butil, care urmează să fie reintrodus în proces. După aceasta, apa se evaporă cu evacuarea vaporilor în atmosferă sau se prelucrează cu amoniac pentru legarea formaldehidei în urotropină.

La fabricarea rășinilor își găsesc aplicație în special metodele bazate pe condensarea fenolului cu formaldehida, din apele reziduale fenolice, în mediu acid cu formarea novolacului sau în mediu alcalin cu formare de rezoli.

Recuperarea fenolului și a formaldehidei prin condensarea în mediu acid, (metoda lui Gaber și Bobîlkin). Raportul dintre fenol și formaldehidă în apa reziduală fenolică se aduce pînă la 100 : 40 prin adăugarea de fenol (circa 35 kg la 1 m^3 de apă reziduală fenolică). Condensarea se efectuează în două faze. La început la soluția de condensare se adaugă 5% acid sulfuric față de amestecul de reacție și se încălzește amestecul timp de 10 min cu un răcitor de reflux. După decantarea și separarea rășinii formate, conținutul de acid sulfuric în stratul apos se mărește pînă la 8% față de cantitatea totală de amestec și se continuă condensarea cu un răcitor direct (pentru distilarea concomitentă a alcoolului metilic). Durata fazei a doua de condensare pînă la legarea totală a fenolului (după reacția cu apa de brom și reactivul Millon) în instalația experimentală varia între 2 1/2 h pînă la 3,45 h. Conținutul de fenol în apa defenolată este circa 3,1 mg/l și de formaldehidă — 1,2 g/l.

---

[1]) Metoda dată se utilizează pentru regenerarea fenolului din amestecuri care conțin și alți componenți capabili să reacționeze cu fenolul, ca de exemplu, formaldehida.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unei evacuări într-un rîu cu apă dură în cantitate mare nu este necesar să se supună apa defenolată unei neutralizări speciale.

Rășina în faza a doua de condensare nu se utilizează. Rășina din prima fază de condensare (se obțin 105 g rășină la 100 g fenol), după neutralizare cu soluție de sodă caustică 40% și uscare sub presiune normală se utilizează pentru fabricarea prafurilor de presare.

Recuperarea fenolului și formaldehidei prin condensare în mediu slab acid. La apa reziduală fenolică se adaugă fenol pînă la raportul 100 : 28,2 (adică circa 66 kg la 1 m^3 de apă reziduală fenolică) și acid sulfuric pînă la concentrația de 1,5%. După încălzirea pînă la 100 °C cu abur și menținerea la această temperatură timp de 12 h, soluția de reacție se neutralizează cu sodă caustică pînă la reacție slab acidă. Rășina formată după decantare în timp de 0,5 h, se separă de apă și se condensează suplimentar într-un aparat separat prin adăugare de formol în prezență de lapte de var sau sodă caustică. Rășina obținută, după uscare se utilizează în calitate de adaos la fabricarea prafurilor de presare.

Apa separată de rășină conține circa 1—2 kg/m^3 fenol sau 3—5 kg/m^3 crezoli și xilenoli. Pentru neutralizarea suplimentară a fenolului rămas se adaugă la apă lapte de var și se decantează. După aceasta apa poate fi evacuată la canal.

În ultimul timp, pentru separarea din apele reziduale fenolice a fenolului rămas după regenerare se utilizează metode biologice. Cu ajutorul lor se realizează epurarea totală a apelor reziduale fenolice.

Defenolarea apei reziduale fenolice se efectuează de asemenea prin condensarea fenolului și a formaldehidei în prezență de acid oxalic (4% acid oxalic la un raport între fenol și formaldehidă de 100 : 26—29).

Condensarea se efectuează la presiunea de 2,5—3 ats în timp de 2 h. După terminarea condensării, presiunea se reduce pînă la cea atmosferică, se decantează rășina în timp de 0,5 h, se separă de apă și se usucă cu adăugare de oxid de magneziu. După separarea rășinii formate, apa eliberată de rășină conține 0,7—1% fenol și 0,1—0,5% formaldehidă. Astfel de ape se evaporă fără utilizarea aburului secundar.

Recuperarea fenolului și a formaldehidei prin condensare în mediu alcalin. Interesul cel mai mare îl prezintă metoda condensării în două trepte, propus de L. M. Pesin și G. S. Petrov.

Apele reziduale fenolice obținute la fabricarea novolacurilor și rezolilor se încălzesc pînă la fierbere pentru con-

Scanned with OKEN Scanner

densarea fenolului cu formaldehida, în prezență de 0,8% sodă caustică sau sodă calcinată; de obicei acest proces durează aproximativ 70 min pînă la 90 min.

Sfîrșitul reacției corespunde sedimentării rășinii la neutralizarea cu acid, sub formă de particule ce nu se aglomerează și care posedă o fluiditate de 160—200 mm. Cu 15—20 min înainte de sfîrșitul condensării, răcitorul se trece din răcitor cu reflux în răcitor direct pentru distilarea metanolului (se distilă metanol de 30—40% în cantitate de 2,5—3% din greutatea apei reziduale fenolice). După aceasta, soluția de reacție se răcește repede pînă la 57—60 °C prin autoevaporare sub vacuum și pînă la 35—40 °C cu apă, pentru a evita policondensarea ulterioară a rășinii. Apoi, soluția se neutralizează cu acid sulfuric (diluat pînă la 20—25% pentru a evita încălzirea și lipirea particulelor de rășină), ceea ce are ca rezultat depunere de rășină hidrofobă la amestecare în timp de 30—40 min. După decantare în timp de 12—16 h, ea se separă, se spală de trei ori cu aceeași cantitate de apă și se stoarce în centrifugă pînă la 12—15% umiditate. Rășina hidrofobă se obține în cantitate de 91% față de cantitatea totală de fenol și se utilizează pentru fabricarea prafurilor de presare.

În apele rămase după separarea rășinii se adaugă metanolul apos, distilat înainte, (dacă el nu se regenerează), sodă sau apă amoniacală pînă la stabilirea unui *p*H=7,5—8, apoi clorură de fier sau altă sare de fier. După aceasta în timp de 20—30 min se depune combinația complexă de fier cu rășina hidrofilă și o parte din fenolul rămas, care se separă prin filtrare. Filtratul care conține 20—75 mg/l de fenol liber se evacuează la canal. Combinația complexă poate fi folosită în calitate de adaos la fabricarea prafurilor de presare. Se obțin circa 129 g rășină din 100 g fenol.

În fig. 20 este reprezentată schema de regenerare a apelor reziduale fenolice, prin metoda condensării fenolului cu formaldehida în mediu alcalin.

Apele reziduale fenolice din rezervorul de depozit *1*, se pompează cu centrifuga în reactorul *2*, unde intră soluția de sodă caustică. Condensarea se efectuează la fierbere cu răcitorul de reflux *3*. La sfîrșitul condensării răcitorul se trece în răcitor direct și metanolul distilat se colectează în vasul de recepție *4*. După distilarea metanolului, apa reziduală fenolică intră în răcitorul sub vacuum *5*, unde se răcește repede prin autoevaporare pînă la 57—60 °C și ulterior cu apă pînă la 35—40 °C. După aceasta, apa reziduală fenolică se introduce cu pompa centrifugă în aparatul *10*, pentru depunerea rășinii

Scanned with OKEN Scanner

hidrofobe cu acid sulfuric, care intră din vasul de măsurat *9*. După neutralizare, depunere, decantare și spălare în cîteva rînduri cu apă în aparatul *10*, rășina trece în centrifuga *11*, unde se stoarce 12—15% umiditate și se trimite la depozit.

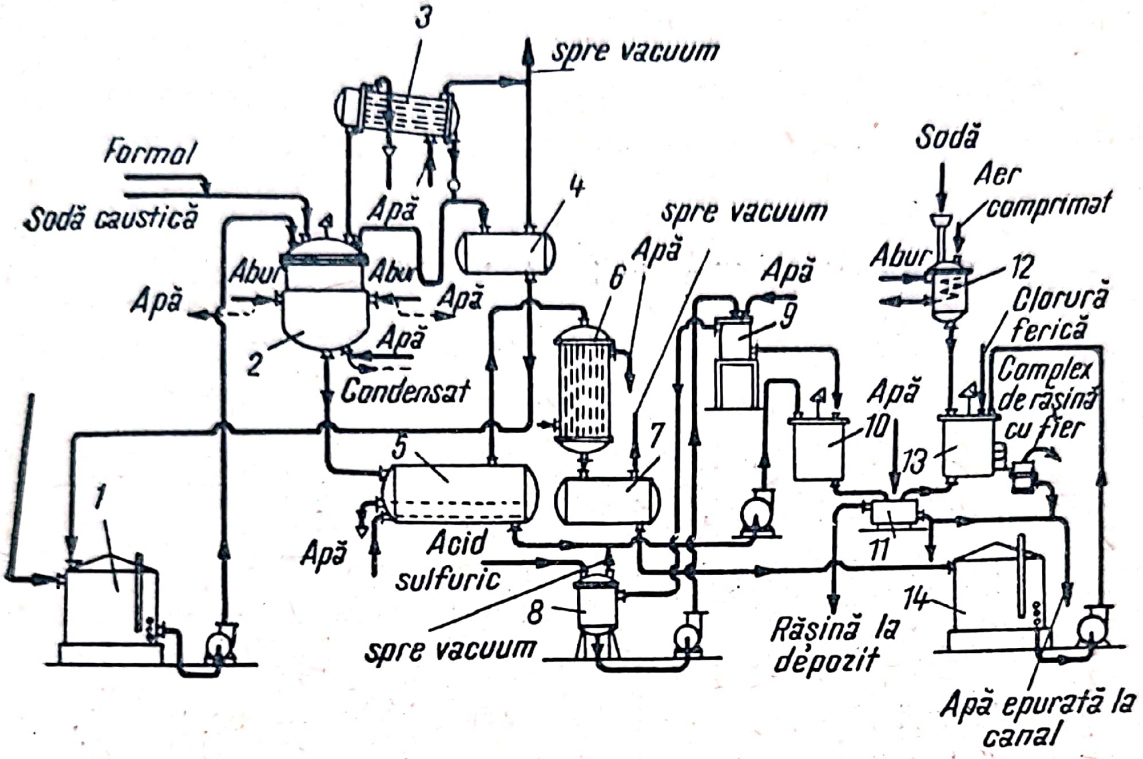


Fig. 20. Schema de regenerare a apelor reziduale fenolice :

1 — rezervor de depozit pentru apele reziduale fenolice ; *2* — reactor ; *3* — răcitor de reflux ; *4* — vas de recepție pentru metanol ; *5* — răcitor sub vacuum ; *6* — răcitor ; *7* — vas de recepție pentru condensat ; *8* — vas de recepție pentru acid sulfuric ; *9* — vas de măsurat pentru acid sulfuric ; *10* — aparat pentru sedimentarea rășinii hidrofobe ; *11* — centrifugă ; *12* — aparat pentru dizolvarea sodei ; *13* — vas pentru precipitarea rășinii hidrofile ; *14* — colector pentru apele secundare.

Vaporii care se separă în răcitorul sub vacuum *5*, se condensează în răcitorul *6*, și condensatul intră în vasul de recepție *7*, apoi în colectorul *14*. Tot aici intră filtratul din centrifugă. Aceste ape secundare se trimit cu pompa centrifugă în aparatul *13*, în care se adaugă soluția de sodă calcinată din aparatul *12*, și clorura de fier pentru depunerea rășinii hidrofile și a fenolului sub formă de compus complex cu fier. Complexul sedimentat intră în centrifuga *11*, de unde rășina se trimite la depozit, iar apa neutralizată se evacuează la canal.

Cantitatea de fenol rămasă în apele reziduale după regenerarea prin diverse metode este de (în mg/l) :

Condensarea acidă	3,1
după metoda lui Gaber și Bobîlkin	1 000—2 000
în mediu slab acid	7 000
cu acid oxalic	20— 25
Condensarea alcalină	250—1 250
Extracția	

Scanned with OKEN Scanner

După gradul de recuperare a fenolului, indicii cei mai înalţi s-au obţinut la condensarea în mediu acid, după metoda lui Gaber şi Bobîlkin şi în mediu alcalin după Pesin şi Petrov. În acest caz se utilizează complex fenolul şi formaldehida, care se găsesc în apa reziduală fenolică şi nu se exclude posibilitatea de separare a metanolului prin rectificare.

În tabela 10 se indică consumurile specifice pentru diversele metode de recuperare a apelor reziduale fenolice.

TABELA 10

Consumuri specifice (în kg/l t de răşină regenerată)

Materiale	Condensare acidă	Condensare alcalină	Extracţie
Fenol	623	—	—
Formol (37%)	343	—	672
Acid sulfuric concentrat	167	115	—
Sodă caustică (100%)	90	—	—
Sodă calcinată	—	170	—
Var	182	—	—
Praf de var stins	3,9	—	79,0
Clorură ferică	—	16	—
Acetat de butil	—	—	7,9
Abur, t	4,7	7,2	8,15
Apă, m^3	70,0	142	208,0
Energie electrică, kWh	71,0	270	192,0

Răşinile obţinute atît în mediul acid, cît şi în mediu alcalin, se pot utiliza pentru fabricarea prafurilor de presare. Din punct de vedere al consumurilor energetice, toate metodele sînt aproximativ la fel.

Mai economică este metoda alcalină a lui Pesin şi Petrov, întrucît după această metodă nu este necesar să se adauge fenol proaspăt şi este neînsemnat consumul altor materii prime, ieftine şi nedeficitare.

Din punct de vedere al construcţiei aparatelor, metoda alcalină este cea mai simplă: aparatura nu este complicată şi se confecţionează din oţel obişnuit. Dificultatea esenţială la condensarea în mediu alcalin o constituie necesitatea unui control strict al procesului, întrucît la un grad insuficient de condensare rămîne mult fenol liber, iar la o condensare înaintată, răşina se obţine sub formă de rezitol şi rezită şi nu poate fi utilizată ulterior.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

MATERIALE DE PRESARE PE BAZĂ DE RĂȘINI FENOL-ALDEHIDICE

Dintre materialele de presare fenol-formaldehidice, cele mai răspîndite sînt prafurile de presare pe bază de novolac și rezoli cu făină de lemn ca material de umplutură. Prin planul de perspectivă de dezvoltare a industriei de materiale plastice din U.R.S.S., pentru perioada 1959—1965, odată cu dezvoltarea mare a industriei de materiale plastice de polimerizare se prevede de asemenea o dezvoltare însemnată a sortimentului de prafuri de presare fenol-aldehidice și creșterea volumului de livrări al acestuia. Cu preponderență se va dezvolta fabricația de prafuri de presare din rășini novolac.

Prafurile de presare fenol-aldehidice se prezintă sub formă de amestecuri pe bază de novolac sau rezol cu materiale de umplutură, organice și neorganice. Dintre materialele de umplutură organice, în fabricația de prafuri de presare se utilizează larg lemnul de esență moale (rășinoase) mărunțit — făina de lemn. Cea mai rațională este utilizarea miezurilor tulpinilor care conțin mai puține rășini naturale. În prealabil trebuie să se îndepărteze din lemn, nodurile și coaja, care dau pete pe suprafața obiectelor. Calitatea făinii de lemn se apreciază după compoziția granulometrică, higroscopicitate, conținutul de rășină, greutate volumetrică, conținutul de rășină naturală, culoare și conținutul de impurități. Făină de lemn din esențele de foioase se impregnează cu rășină mult mai prost, ceea ce are ca urmare obținerea de obiecte de calitate mai proastă.

În S.U.A. se utilizează de asemenea făină din coajă de pin roșu (reedwood-secvoia) care conține o oarecare cantitate de substanțe rășinoase, ceea ce permite a se introduce mai puțină rășină în materialele de presare. Datorită structurii fibroase a acestei făini, rezilienta materialelor de presare, obținute pe baza acesteia, atinge 10—12 kgf · cm/cm².

Compoziția aproximativă a făinii de lemn în %:

Celuloză	43—45	Grăsimi și rășini	2,5
Lignină	31—32	Umiditatea	8
Pentozane și pentoze	7,5	Cenușa	0,5
Semiceluloze	8		

Făina de lemn se impregnează bine cu soluțiile apoase și alcoolice de rășini și relativ greu cu rășinile topite. Pentru realizarea unui contact bun între rășină și făina de lemn și pentru pătrunderea rășinii în lemn este necesar a se efectua o amestecare destul de minuțioasă, care se realizează pe valțuri încălzite, sau în mașini cu șnec.

Dintre materialele de umplutură anorganice, în fabricația de fenoplaste se utilizează diverse sorturi de azbest, fibră de sticlă, cuarț, caolin, mică etc.

Uneori făina de lemn se supune unei prelucrări prealabile (de exemplu, pentru a i se conferi stabilitatea față de acțiunea microorganismelor) sau unei colorări.

Prelucrarea prealabilă a materialelor de umplutură (atît a făinii de lemn cît și a altora) și de asemenea alegerea materialelor de umplutură la fabricarea materialelor de presare cu un conținut mic de rășină, are o importanță deosebită, fiind una din căile posibile de economisire a rășinii.

Se utilizează de asemenea făina din știuleții de porumb, îmbogățită cu lignină, ca rezultat al hidrolizei pentozanelor, efectuate în scopul obținerii de furfurol și de asemenea făina din coaja de nuci (obișnuite, de cocos etc.). La utilizarea făinii de nuci se obțin obiecte cu o suprafață netedă, cu o rezistență bună la apă și cu indici dielectrici ridicați. Dezavantajul acestei făini constă în formarea de pete pe suprafață și o rezilienţă oarecum scăzută, din cauza structurii nefibroase a materialului de umplutură.

Calitatea materialelor de presare fenol-aldehidice depinde de îmbibarea materialului de umplutură cu rășină și de adeziunea dintre rășină și materialul de umplutură, de gradul de dispersie a materialului de umplutură și de proprietățile rășinii și ale materialului de umplutură.

Adeziunea dintre rășină și materialul de umplutură poate fi rezultatul atît al proceselor chimice, cît și de adsorbție, care se produc pe suprafața de separare a fazelor rășină-material de umplutură. De aceea, introducerea în amestecul de presare a adaosurilor active de suprafață poate să modifice esențial adeziunea rășinii și prin urmare proprietățile fizico-mecanice ale fenoplastelor. Din aceleași considerații, în amestecurile de presare se adaugă acizi grași sau sărurile lor. O serie de pro-

Scanned with OKEN Scanner

prietăți ale materialelor de presare (rezistența la apă, rezistența chimică, proprietățile dielectrice, duritatea, rezistența la temperatură etc.) sînt determinate într-un grad mai mare de structura chimică și fizică a materialului de umplutură de anizotropia și gradul lui de dispersie.

În funcție de tipul de rășini, pe baza cărora se obțin prafurile de presare, ele se împart în novolacuri și rezolice, iar în funcție de domeniul de utilizare, în prafuri cu destinație generală, specială și prafuri de presare cu proprietăți dielectrice înalte. Din categoria prafurilor de presare cu destinație generală fac parte : praful K-15-2 și monolitul FF (din rășina fenol-formaldehidică pe bază de fracțiune fenolică), prafurile K-112-2 și K-110-2 (din rășina xilenol fenol-formaldehidică), monolitul K-18-2, K-18-ȚS1 și K-18-ȚS2 (din rășina fenolică), K-20-2 (din rășina fenol-crezol-formaldehidică), și amestecurile colorate ȚS-1, ȚS-2 și ȚS-10 (din rășinile fenol-crezolică, fenol-xilenolică și fenolică). Prin presarea la cald sub presiune, din prafurile de presare indicate se pot obține diverse obiecte de uz tehnic și casnic, față de care nu există cerințe înalte în ceea ce privește calitatea lor.

Din categoria prafurilor de presare cu destinație specială fac parte, de exemplu, praful de tipul K-18-56 (din rășină novolac fenol-formaldehidică cu azbest și praf de lemn) utilizat pentru confecționarea pieselor dispozitivelor de încălzire electrică. Obiectele cu rezistența la apă și rezistență termică ridicate se confecționează din praful de presare K-101-52 (din rășini novolac cu materiale de umplutură, minerale și organice).

Pentru obiectele la a căror exploatare și depozitare îndelungată nu este admisă degajarea de amoniac, se utilizează prafurile de presare de tipul K-214-2 (din rășină rezolică fenol-anilino-formaldehidică solidă cu făină de lemn). Pentru confecționarea pieselor cu proprietăți de izolare electrică ridicate și cu rezistență mărită la apă, se utilizează prafurile de presare : K-211-2 (din rășina rezolică fenol-anilino-formaldehidică solidă cu făină de lemn), K-21-22 (din rășinile fenol-formaldehidică și crezol-formaldehidică cu făină de lemn).

Obiectele tehnice pentru industria de radio, care posedă o rezistență termică ridicată, se confecționează din prafurile de presare K-211-3 și K-211-34 (din rășină rezolică fenol-anilino-formaldehidică cu mică și făină de cuarț). Aceste materiale de presare sînt termoplastice și de aceea, obiectele după presare trebuie răcite în matriță. Cu toată termoplasticitatea lor, materialele de presare pe bază de rășini fenol-anilino-

Scanned with OKEN Scanner

formaldehidice nu posedă fluiditatea și viscozitatea necesare pentru prelucrarea lor prin turnare sub presiune. De obicei, aceste materiale se utilizează fie sub formă modificată, fie în amestec cu materiale fenol-formaldehidice în diverse proporții. La o cantitate egală de rășini anilino și fenol-formaldehidice se obțin materiale termoreactive, care nu necesită răcire după presare, dar la prelucrarea lor este necesară o menținere mai îndelungată sub presiune decît pentru materialele de presare pur fenolice.

Din prafurile de presare pe bază de rășini fenol-anilino-formaldehidice, care posedă proprietăți dielectrice înalte se confecționează piese pentru mașini și tractoare, care lucrează sub presiune înaltă și piese pentru instalații de radio cu unde scurte și pentru televizoare. Aceste materiale sînt rezistente la alcali, acizi, sînt insolubile în solvenți organici obișnuiți, rezistente la acțiunea razelor ultraviolete.

În tabela 11 se indică proprietățile fizico-mecanice, dielectrice și tehnologice ale prafurilor de presare fenol-formaldehidice.

METODELE DE FABRICARE A PRAFURILOR DE PRESARE FENOL-ALDEHIDICE

Există cîteva metode de fabricare a prafurilor de presare : metoda cu lac, metoda emulsiei apoase, metoda uscată.

După metoda cu lac, novolacul sau rezolul se dizolvă în alcool, în amestec de alcool cu hidrocarburi aromatice sau în alți solvenți. Soluția (lacul) se amestecă cu materialele de umplutură, se usucă în uscătoarele sub vacuum, pînă la obținerea fluidității date, apoi se mărunțește și se ambalează.

La fabricarea prafurilor de presare, după metoda emulsiei apoase, în loc de lac se utilizează rășina în emulsie apoasă. Toate operațiile ulterioare sînt aceleași (în afară de regenerarea solvenților).

Avantajul metodelor cu lac și în emulsie constă în impregnarea adîncă și uniformă a materialelor de umplutură. Totuși, acestor metode le sînt proprii și următoarele dezavantaje esențiale :

1. Pierderi mari de solvent (10—15%) în cazul metodei cu lac. Pentru captarea solventului sînt necesare dispozitive de sorbție complicate sau instalații de răcire înaintată.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 11

Proprietățile prafurilor de presare fenol-aldehidice

Caracteristici	K-15-2 K-17-2 K-18-2 K-20-2 K-110-2 Monolit FF	Amestecuri colorate TS-1 TS-2 TS-10	K-214-2	K-21-22 K-211-2	K-211-3 K-211-34
Greutatea specifică, gf/cm³, maximum	1,4—1,5	1,4	1,4	1,4	1,9
Absorbția de apă (în 24 h), %, maximum	—	0,3	0,25	—	0,06 și 0,08
g/dm², maximum	0,12	—	—	0,1	—
Rezistența la ulei (în 24 h), %, maximum	0,03	—	0,03	0,03	—
Rezistența la benzină (în 24 h), %, maximum	0,05	—	0,05	0,05	—
Rezistența la căldură după Martens, °C, minimum	110	110	110	110	150 și 140
Contracția (după normele Glavhimplast), %	0,6—1,0	1	0,6—1	0,6—1	0,4—0,65
Rezilienta specifică, kgf · cm/cm², minimum	4,0—4,5	4,0	4,5	4,2	3,0 și 4,0
Rezistența la rupere, kgf/cm², minimum					
la încovoiere	550—650	500	500	600	500 și 550
la comprimare	1 600	1 400	1 400	1 500	—
Rezistența electrică specifică,					
de suprafață, Ω minimum	$1 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14}$
de volum, Ω · cm	$1 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14}$
Tensiunea medie de străpungere, kV/mm, minimum	7—10	10	13	13	12
Tangenta unghiului pierderilor dielectrice, maximum					
la 50 Hz	—	—	0,06	0,09	—
la 10^6 Hz	—	—	—	—	0,01 și 0,02

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 11 CONTINUARE

Caracteristici	K-15-2 K-17-2 K-18-2 K-20-2 K-110-2 Monolit FF	Amestecuri colorate TS-1 TS-2 TS-10	K-214-2	K-21-22 K-211-2	K-211-3 K-211-34
Constanta dielectrică, ε	—	—	—	—	7 și 6
Volumul specific, cm^3/gf maximum	2,2—2,5	2,5	2,8	2,8	—
Conținutul în volatile și umiditate, % maximum .	—	—	—	—	3,5
Fluiditatea după Raschig, mm	35—180	35—180	30—180	45—180	50—180
Durata de menținere la presare (la 1 mm grosime) min, cel mult	—	0,8	1,0—1,75	—	2,5

Observații: 1) Rezistența în apă fierbinte. Discurile Standard presate din tipurile indicate de prafuri de presare, după fierbere în apă timp de 1 h nu trebuie să aibă sufluri și crăpături vizibile cu ochiul (acest indice nu se normează pentru amestecurile de presare colorate).

2) Obiectele presate din materialele de presare de tipurile indicate trebuie să aibă culoarea următoare:

a) K-15-2, K-17-2, K-18-2, K-20-2 și monolitul FFde culoare neagră sau naturală necolorată (gris închis, în mai multe nuanțe).

b) monolit — negru, roșu, maro, vișiniu închis și altele sau combinarea lor (culoare combinată) după înțelegere cu clientul.

c) amestecuri colorate: TS-1 în două culori: galben — negru cu nuanțe de culoare galbenă de la deschis pînă la închis; TS-2 în două culori: roșu — negru și cu nuanțe de culoare roșie de la deschis pînă la închis; TS-10 în trei culori: roșu, galben, negru cu nuanțe de galben și roșu de la deschis pînă la închis;

d) K-214-2 culoarea nu se normează, se livrează negru și galben deschis;

e) K-21-22, K-211-3, K-211-34 — galben sau maro închis.

Scanned with OKEN Scanner

2. Randament scăzut de rășină în special în cazul metodei în emulsie apoasă.

3. Consum mare de muncă manuală.

Metodele cu lac și în emulsie apoasă sînt eliminate tot mai mult de metodele uscate noi, care constau în amestecarea componenților uscați și prelucrarea amestecului obținut pe valțuri sau în mașini cu șnec.

Utilizînd valțuri și mașini cu șnec se poate realiza procesul de fabricare a prafurilor de presare continuu mecanizat, ale cărui avantaje sînt : productivitatea mare a utilajului, calitatea înaltă a prafului, pierderi mici de materie primă, manoperă redusă a procesului și, ca urmare, indici tehnico-economici ridicați. Datorită acestui fapt, metodele uscate de fabricare a prafurilor de presare au căpătat o răspîndire foarte largă în industrie și sînt în prezent principale. Metodele cu lac și în emulsie se utilizează numai pentru fabricarea de materiale de presare cu umpluturi fibroase și stratificate.

Fabricarea prafurilor de presare prin metoda cu lac

Pentru obținerea prafurilor de presare prin metoda cu lac, novolacul sau rezolul, în procesul de condensare, se diluează în aparatul de reacție cu alcooli, amestec de alcool și hidrocarburi aromatice sau în alți solvenți și sub formă de lac de aproximativ 60% (60 % rășină și 40% solvent) necesar pentru îmbibarea restului de componenți. La utilizarea novolacului, lacul se amestecă cu hexametilen-tetramina (8—15% din greutatea totală a amestecului) în malaxor, prevăzut cu răcitor de reflux la temperatura de circa 40 °C. După dizolvarea hexametilen-tetraminei se încarcă în malaxor substanțe de plastifiere (de exemplu, acid oleic, stearat de calciu), apoi după o amestecare minuțioasă se introduce treptat făina de lemn și miniu de fier. Amestecarea se efectuează foarte minuțios timp de cîteva ore, pentru realizarea unei îmbibări înaintate și uniforme a materialului de umplutură. Uscarea masei obținute se efectuează pe tăvi, într-un uscător sub vacuum cu rafturi sau în uscătoare sub vacuum cu lopeți la temperatura de 75 °C în timp de 2—2,5 h.

Utilizarea uscătoarelor cu rafturi la fabricarea prafurilor de presare nu asigură omogenitatea și standardizarea producției ; necesită în același timp un consum de muncă manuală

Scanned with OKEN Scanner

grea. În prezent, în industria de materiale plastice, găsesc o utilizare tot mai largă uscătoarele cu turbină și benzi, descrise la pag. 218.

Produsul uscat, după o răcire rapidă se mărunțește în concasoare, apoi în moara de măcinare fină, de tip *Perplex*. Prafurile obținute se amestecă pentru standardizare într-un tambur amestecător și se cern printr-o sită cu ochiuri care asigură obținerea prafului la finețea de măcinare corespunzătoare GOST-ului.

Fabricarea prafurilor de presare prin metoda emulsiei apoase

În cazul metodei emulsiei apoase, pentru îmbibarea componenților se utilizează în locul soluției alcoolice, emulsia de rășină, care conține pînă la 25% apă. Datorită acestui fapt se elimină consumul de alcool sau de alt solvent organic.

Metoda dată nu are o răspîndire largă în prezent. Ea se utilizează numai pentru fabricarea unor tipuri de prafuri rezolice, și se înlocuiește treptat prin metoda uscată, cu o productivitate și economicitate mai înalte.

Procesul tehnologic de obținere a prafurilor de presare de tip rezolic, pe baza emulsiilor de rășină include patru faze principale: 1) pregătirea componenților, 2) amestecarea rășinii cu materiale de umplutură și cu componenții de adaos, 3) uscarea masei de presare apoase, 4) măcinarea, amestecarea și ambalarea prafului de presare.

Ca exemplu se dă descrierea procesului tehnologic de obținere a materialului de presare de tip rezolic, marca K-21-22 în compoziția căruia intră, în %:

Rășina 21 э (fenol-amoniacală) în emulsie, calculată în rășină deshidratată	24,6
Rășina 22 э (crezol-baritică) în emulsie, calculată în rășină deshidratată	24,6
Hexametilen-tetramina	2
Miniu de fier	4,1
Acid oleic sau stearic	1,3
Făină de lemn	43,4

Înainte de amestecare, materialele se curăță de impuritățile mecanice mari, de blocuri de rășină, de bucățile nemărunțite și se încarcă în amestecătorul de tip greu, cu palete rotative.

Scanned with OKEN Scanner

Amestecarea componenților se efectuează la temperatura normală în trei faze:

Faza I — încărcarea rășinii, a substanțelor plastifiante și a hexametilen-tetraminei. Componenții încărcați se amestecă timp de 30 min.

Faza II — încărcarea miniului de fier amestecat în prealabil cu cîteva kilograme de făină de lemn, amestecarea durează 20 min.

Faza III — încărcarea făinii de lemn. Amestecarea se efectuează în timp de 1 h, direcția de rotire a paletelor se schimbă la fiecare 10—15 min.

Praful de presare brut se usucă la temperatura de 60—70 °C și presiunea remanentă de 260 mm col. Hg, într-un uscător orizontal sub vacuum, prevăzut cu condensatoare. Uscarea se efectuează în două faze:

Prima fază (pînă la amestecarea materialului) durează 1—1,5 h la 60 °C; după aceasta se decuplează vacuumul, uscătorul se deschide și se amestecă materialul de pe tăvi.

Faza a doua — (după amestecare) durează 40—80 min la temperatura de 55 pînă la 65 °C.

Materialul uscat se răcește pe stelaje și se ia o probă medie pentru determinarea fluidității. Dacă materialul posedă fluiditatea dată, trece la măcinare și amestecare. În caz contrar se încarcă din nou în uscător și se usucă 10—20 min (pînă la obținerea fluidității necesare).

Cel mai bine este a se utiliza răcirea artificială a prafului de presare și a se depozita praful la temperatura de maximum 5 °C. La această temperatură se elimină posibilitatea de condensare a rășinii termoreactive.

Materialul de presare răcit, fuzionat și aglomerat în procesul de uscare se supune mărunțirii în mori cu funcționare continuă. Praful măcinat se introduce cu un șnec în tamburul amestecător, unde se efectuează omogenizarea partidelor (de obicei se unesc două-trei partide în amestecător) și de asemenea standardizarea prafurilor. De exemplu, dacă volumul specific al prafului este mai mare decît cel prevăzut în condițiile tehnice, atunci partida este măcinată din nou în moară, sau se amestecă cu prafurile al căror volum specific este mai mic decît prevăd normele de condiții tehnice. În acest caz se urmărește ca fluiditatea materialului să satisfacă standardul. La indici de izolare electrică coborîți, materialul de presare trebuie să fie uscat suplimentar la 65—75 °C și sub vacuum de maximum 500 mm col. Hg timp de 20—60 min.

Praful standardizat se ambalează în saci de hîrtie tripli.

Scanned with OKEN Scanner

METODELE USCATE DE FABRICARE A PRAFURILOR DE PRESARE

La fabricarea prafurilor de presare novolac, prin metodele uscate se utilizează următoarele tipuri de rețete (părți în greutate) :

	I	II
Rășină novolac (marca 15, 17, 18 sau 20)	43,5	47,0
Făină de lemn (100%)	43,6	45,5
Hexametilentetramină	6,5	5,0
Stearină	—	0,5
Colorant sau miniu de fier (sau făină de bachelită)	4,4	—
Var sau magnezie arsă	0,9	1,0
Colorant	1,1	1,0

Ca material de umplutură minerală se utilizează caolina, baritina, miniu de fier, ocru (care este în același timp și colorantul) și altele. Conținutul de făină de lemn în amestec poate fi mărit pînă la 70%. Prafurile de presare care conțin o astfel de cantitate de material de umplutură se numesc „cu umplutură în cantitate mare". Ele se deosebesc printr-o rezistență la apă și fluiditate coborîte și de asemenea prin indici fizico-mecanici reduși.

Cantitatea de făină de lemn determină indicii fizico-mecanici principali ai prafurilor de presare, fluiditatea lor și rezistența la apă. Mărirea cantității de făină de lemn duce la creșterea rezistenței numai pînă la o anumită limită (45—50% făină) peste care rezistența scade.

Procesul principal în fabricarea prafului de presare prin metoda uscată este amestecarea realizată pe valțuri, în mașina cu șnec sau în malaxoare de cauciuc. În aceste aparate o dată cu omogenizarea amestecului are loc reacția dintre hexametilentetramină și novolac, cu formare de rezol și trecerea parțială a rezolului în faza de rezitol (de la 7 pînă la 15% rășină). Acest proces provoacă o influență esențială asupra fluidității prafului de presare și îmbunătățește condițiile de presare a acestora în obiecte.

În funcție de utilajul folosit se deosebesc următoarele variante ale metodei uscate de fabricare a prafurilor de presare.

1. Metoda discontinuă cu valț.
2. Metoda discontinuă cu utilizare de malaxor de cauciuc combinată succesiv cu valțuri.
3. Metoda continuă cu valț.
4. Metoda continuă cu șnec.

Fazele principale ale procesului pentru metodele cu valțuri și șnecuri sînt complet analoge.

Scanned with OKEN Scanner

Fabricarea prafurilor de presare prin metoda cu valț

Metoda discontinuă cu valț. Procesul de producție a prafurilor de presare prin această metodă constă din următoarele faze :

1) pregătirea materiei prime ;
2) amestecarea componenților ;
3) vălțuirea ;
4) concasarea și măcinarea materialului de presare ;
5) omogenizarea și standardizarea partidelor de material de presare.

Schema de fabricare a prafurilor de presare prin metoda discontinuă cu valț este reprezentată în fig. 23.

Pregătirea materiei prime. Rășina uscată solidă, după măcinarea în concasorul cu valț *1*, cu ajutorul transportorului cu cupe *2* se introduce prin separatorul magnetic *3*, și buncărul *4*, în moara cu ciocane *5*. Rășina mărunțită se transportă cu șnecul *6*, și cu transportorul cu cupe *21* se încarcă prin buncărul *20* în amestecătorul *18*. În ultimul timp în locul morilor cu ciocane au început să fie utilizate mori cu role pendulare,

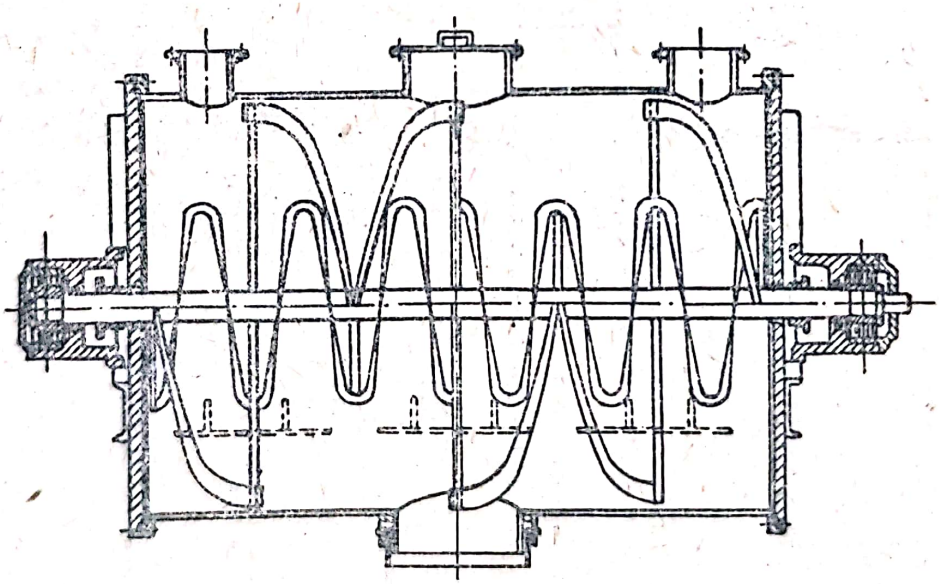


Fig. 21. Amestecător cu șnec.

SM-209, de fabricație sovietică (Uzina Vîksunsk) cu o productivitate de circa 400 kg/h, care macina particulele pînă la dimensiunea de 60—95 μ. Agregatul de măcinare constă deobicei din moară, separator ciclon, două ventilatoare și două filtre cu saci.

Scanned with OKEN Scanner

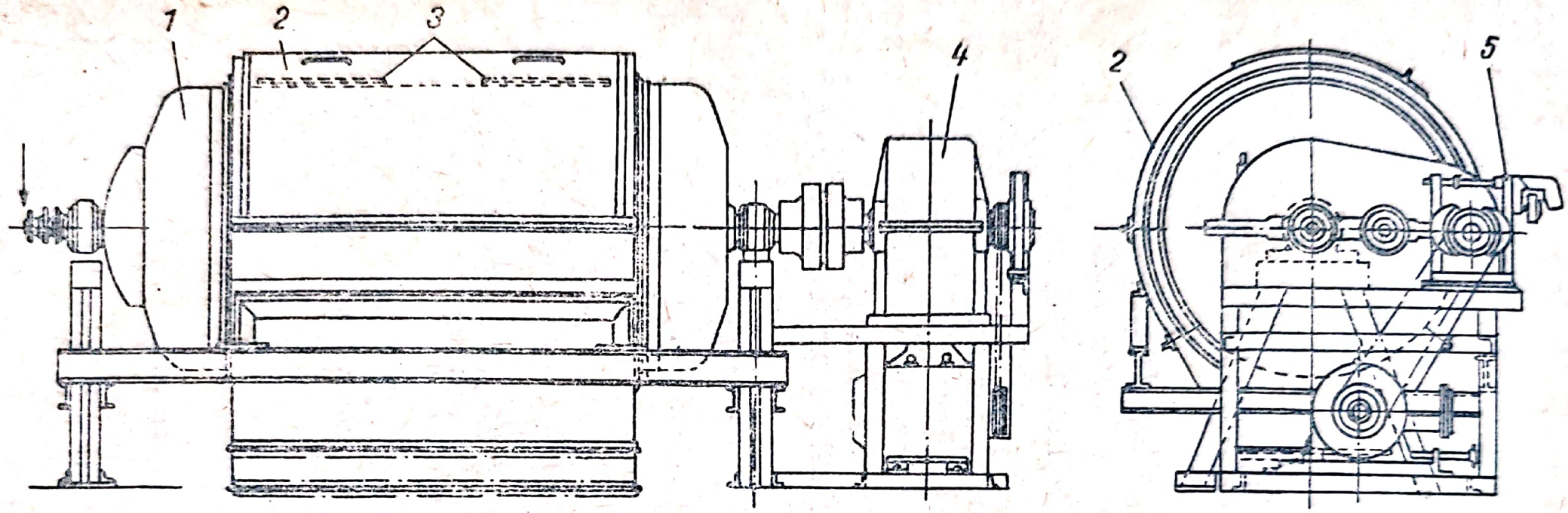


Fig. 22. Moară cu bile:
1 — tambur ; *2* — manta ; *3* — guri pentru încărcare și descărcare ; *4* — reductor ; *5* — frînă electrică.

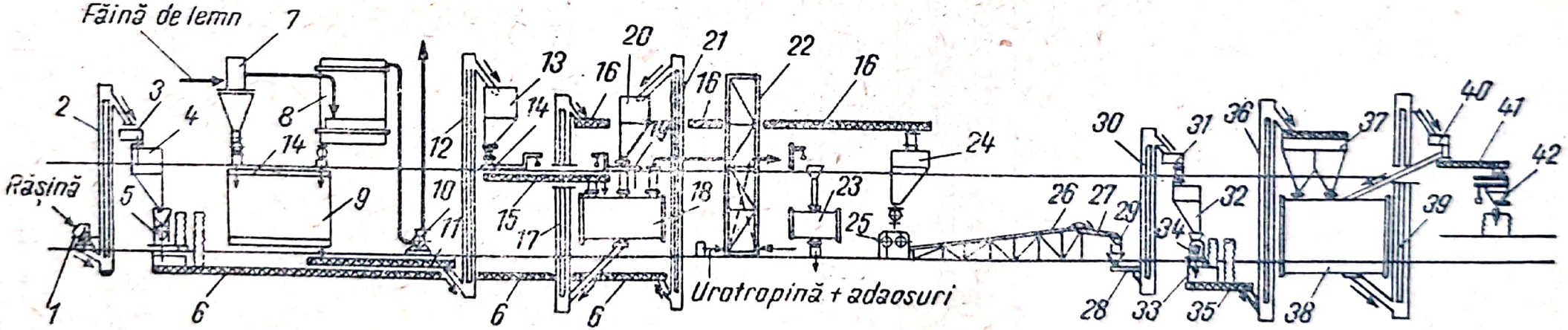


Fig. 23. Schema de fabricare a prafurilor de presare prin metoda periodică cu valț :
1, 29 — concasoare cu valț ; *2, 12, 17, 21, 30, 36, 39* — transportoare cu cupe ; *3, 31, 40* — separatori magnetici ; *4, 9, 20, 32, 33, 37, 42* — buncăre ; *5* — moară cu ciocane ; *6, 11, 15, 16, 28, 35, 41* — șnecuri ; *7* — ciclon ; *8* — filtru cu postav ; *10* — ventilator ; *13, 24* — buncăre de măsurat ; *14, 19* — cîntare ; *18, 23* — amestecătoare ; *22* — elevator ; *25* — valțuri cu funcționare periodică ; *26* — transportor ; *27* — jgheab ; *34* — moară cu ciocane ; *38* — tambur amestecător.

Scanned with OKEN Scanner

Făina de lemn se aduce din depozit prin transportor pneumatic în ciclonul *7*, din care printr-o închidere cu deversor se varsă în buncărul *9*. Aerul care transportă făina se evacuează prin filtrul cu postav *8*, iar făina de lemn depusă în filtru se varsă de asemenea în buncărul *9*. Din buncărul *9*, făina de lemn cu ajutorul șnecului *11* și al transportoarelor cu cupe *12*, se introduce în vasul de măsură *13*, de unde, după cîntărire intră în amestecătorul *18*.

Hexametilentetramina și varul, după o cernere prealabilă pe sită se introduc cu elevatorul *22*, împreună cu restul de componenți, în amestecătorul *23* (în afară de rășină și făina de lemn). Componenții amestecați din aparatul *23* se introduc de asemenea cu elevatorul *22* în amestecătorul *18*. Amestecarea componenților se efectuează fie în amestecătorul cu melc (fig. 21), fie în moara cu bile (fig. 22), în care caz se efectuează nu numai o amestecare minuțioasă a componenților, dar și mărunțirea lor suplimentară necesară. Totuși, în ultimul timp o răspîndire mai largă o au amestecătoarele cu melc cu funcționare continuă, întrucît ele oferă posibilitatea de a se exclude munca manuală, utilizată la amestecarea în mori cu bile.

Amestecarea. În schema dată pentru amestecare se utilizează moara cu bile. Procesul de amestecare se efectuează în moara cu bile în două faze:

Faza I; se încarcă novolacul mărunțit, varul sau magnezia arsă, cernută în prealabil, pigmenți și coloranți (colorant sau miniu de fier, nigrozină) și în caz de necesitate, acid stearic sau oleic. Uneori în scopul utilizării deșeurilor de fabricație se introduce o cantitate oarecare de fenoplaste mărunțite. Toți acești componenți se amestecă bine timp de 30 min.

Faza a II-a; se introduce întreaga cantitate de făină de lemn și se amestecă timp de 1 h. După acest timp, moara se oprește, se înlocuește capacul cu o sită și se efectuează descărcarea amestecului cu moara în mers. Masa descărcată se colectează într-un ambalaj uscat și curat.

Vălțuirea. Amestecul se introduce cu transportorul cu cupe *17*, și cu șnecul *16* prin buncărul de măsură *24* pe valțurile 25.

Construcția valțurilor cu funcționare discontinuă este arătată în fig. 24. Cilindrii valțurilor (diametrul 400 mm, lungimea pînă la 1 300 mm) sînt turnați din fontă în cochilii cu o duritate mare a suprafeței.

Pentru amestecarea mai bună a materialului, cilindrii au viteze diferite de rotire. Cea din față, rola cu o viteză mai mică, are deobicei viteza de rotire de 17—21 rot/min pentru

Scanned with OKEN Scanner

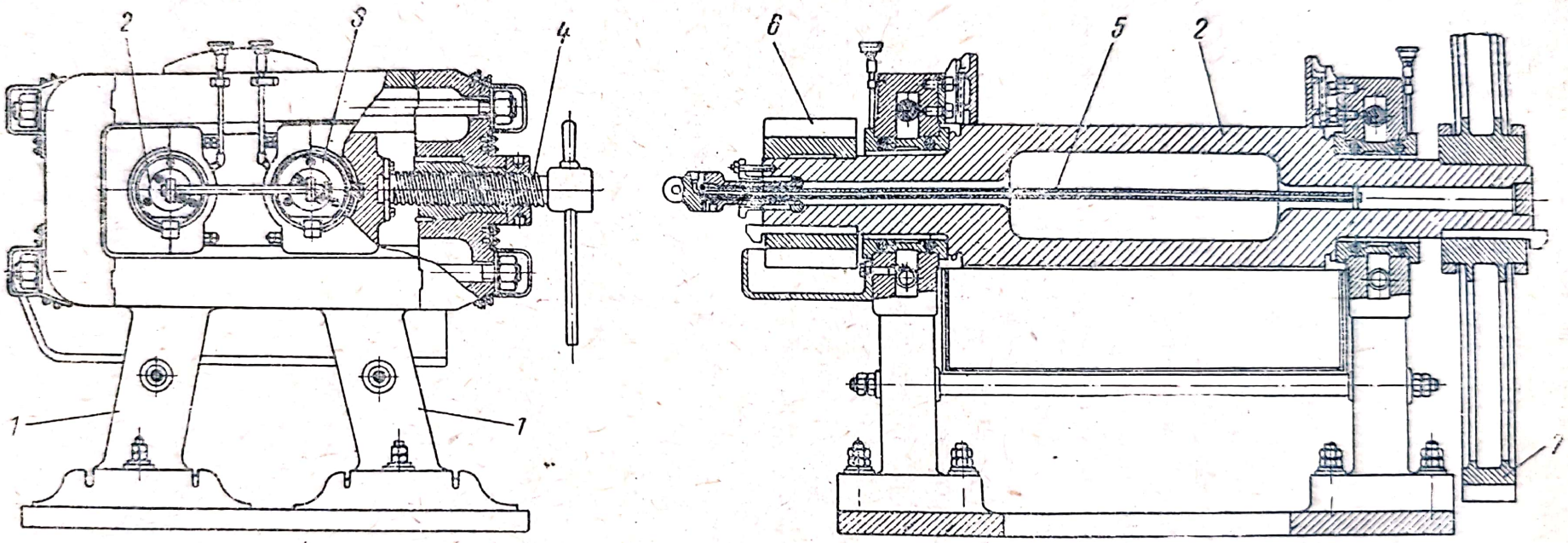


Fig. 24. Valțuri cu funcționare periodică :

1 – suport ; *2, 3* – valțuri ; *4* – șurub de reglare ; *5* – țevi pentru introducerea aburului și a apei ; *6, 7* – roți dințate.

un coeficient de fricțiune [1]) egal cu 1,1. Cu creșterea coeficientului de fricțiune se îmbunătățesc condițiile de efectuare a procesului de plastifiere, dar în același timp se mărește consumul de energie electrică.

Cilindrii sînt goi în interior nu numai pentru micșorarea greutății lor, dar în special pentru încălzire și răcire în procesul de lucru. Înainte de începerea vălțuirii, în cilindri se introduce abur saturat, pînă la stabilirea temperaturii de lucru de 80—130 °C și a cilindrului liber — de 65—100 °C. La atingerea temperaturii date, măsurate cu dispozitive de control, se stabilește printr-o vălțuire de probă jocul admisibil între valțuri pentru partida de material de presare dată, durata de vălțuire (nu mai puțin de 30 s) și temperatura optimă a regimului de vălțuire. După aceasta, se începe vălțuirea de producție.

Înainte de încărcarea amestecului de presare se trece prin valțuri o foaie mică de material parțial vălțuit, tăiată din foaia obținută în operația anterioară de vălțuire. Această „amorsă" se încălzește, apoi amestecul de presare începe să fie debitat pe valțuri în partide uniforme pînă la formarea pe valțul lucrător a unei foi întregi. Durata de încărcare a amestecului, în funcție de aderarea lui pe valț, variază în limitele de 45—75 s.

Din foaia formată se taie pentru amorsă o foaie cu greutatea pînă la 1,5 kg (pentru operația următoare de vălțuire) și după aceasta nu se mai adaogă amestec proaspăt pe valțuri. Pentru o amestecare mai bună a masei în procesul de vălțuire, foile formate de material se taie cu cuțitul de 10—12 ori, aproximativ la $^1/_3$ din lățimea foii, alternativ din ambele părți ale acesteia. Sfîrșitul vălțuirii se determină după duritatea și omogenitatea foii.

Jocul dintre cilindri se reglează de obicei în limitele de 6—8 mm.

După datele care există, pentru creșterea calității materialelor de presare este rațional a se face vălțuirea într-un strat mai subțire (circa 1 mm) cu toată scăderea productivității valțurilor, mărirea consumului de energie și complicarea executării valțurilor legate de aceasta. Astfel, firmele Bakelit (din Birmingham) și Ferguson (din Londra) au trecut la vălțuirea în strat cu grosimea de cel mult 1 mm.

Foaia vălțuită de material de presare se taie cu un cuțit special, montat paralel cu valțurile și cu transportorul *26*

---

[1]) Coeficientul de fricțiune este raportul dintre numărul de rotații al rolelor sau al vitezelor lor periferice.

Scanned with OKEN Scanner

(v. fig. 23) se introduce prin jgheabul-tavă *27*, în concasorul cu valţuri *29*. Răcirea foilor se efectuează pe transportor prin suflare cu aer rece.

Lucrările efectuate în ultimul timp au demonstrat posibilitatea mărunţirii directe a foilor vălţuite fierbinţi într-un concasor cu fălci. În acest caz se simplifică mult procesul tehnologic şi se îmbunătăţeşte compoziţia granulometrică a materialelor de presare.

În fabricaţia discontinuă a materialelor de presare fenolformaldehidice se utilizează uneori schema cu două valţuri, la care se realizează o oarecare îmbunătăţire a calităţii producţiei şi o creştere neînsemnată a productivităţii instalaţiei.

După una din variantele schemei cu două valţuri, vălţuirea pe primele valţuri se efectuează cu o rezervă maximă de material pe valţuri. Se taie periodic $^3/_4$ din foaia vălţuită (şi se efectuează adăugarea amestecului proaspăt de componenţi), apoi se taie a doua partidă de material, iar uneori şi a treia. Cele două-trei partide tăiate de material vălţuit parţial se încarcă la al doilea valţ unde vălţuirea se efectuează cu un exces mic de material pe role, şi cu o tăiere periodică pînă la realizarea indicilor ceruţi. Scoaterea ultimei partide de material de pe primele valţuri, se efectuează concomitent cu scoaterea materialului finit de pe valţul al doilea, de pe care foaia se scoate, de regulă, complet şi se trece la răcire. Temperatura pe ambele valţuri este aproximativ aceeaşi. Jocul la cel de al doilea valţ este ceva mai mic decît la primul. Pentru comoditatea deservirii, valţurile se montează paralel sau sub un unghi de 90°.

După o altă variantă a schemei cu două valţuri, vălţuirea în primele valţuri se efectuează pînă la obţinerea materialului finit care se scoate parţial după anumite intervale de timp. Foaia tăiată de materialul vălţuit cade în valţurile următoare, instalate sub primele, în care materialul se vălţuieşte numai o singură dată şi cade pe tamburul de răcire. Temperatura la valţurile secundare este mult mai mică decît la primele, iar jocul mult mai mic.

Concasarea şi măcinarea materialului de presare. Foaia vălţuită de material de presare se mărunţeşte în prealabil în concasorul *29* (fig. 23) în bucăţi cu suprafaţă de maximum 25 cm^2, apoi cu şnecul *28* şi transportorul cu cupe *30* se introduce prin separatorul magnetic *31*, în buncărul de încărcare al morii *34*. În moară, materialul se mărunţeşte pînă la starea de praf, se trece prin sita cu dimensiunea ochiurilor de 3—4 mm şi se colectează în buncărul *33*.

Scanned with OKEN Scanner

Materialul de presare mărunțit este condus cu șnecul *35* și transportorul cu cupe *36* în buncărul *37* și apoi la standardizarea și omogenizarea partidelor.

Omogenizarea partidelor și standardizarea. Omogenizarea partidelor de prafuri de presare se efectuează în tamburul amestecător *38* de mare capacitate. În tambur se amestecă concomitent cel mult trei partide de praf de același tip, care după amestecare alcătuiesc o singură partidă de producție.

Comcomitent cu omogenizarea partidelor se efectuează aducerea partidei de prafuri de presare la „tipul dorit", adică se aduc la standard toți indicii care datorită procesului tehnologic neperfecționat deviază de la norme. Aceasta se realizează de obicei prin amestecarea cîtorva partide de prafuri de presare, care posedă diverse proprietăți. După amestecarea în tamburul *38* timp de 60 min, materialul de presare se incarcă cu ajutorul transportorului cu cupe *39* și cu șnecul *41* în buncărul de recepție *42*, de unde se preia proba pentru încercarea prafului. În cazul unor rezultate pozitive de încercare, materialul de presare se ambalează în saci triplii din celuloză sulfat, se marchează și se trimite la depozit.

Omogenizarea și standardizarea partidelor de prafuri de presare asigură posibilitatea de prelucrare a acestora în obiecte finite în secțiile de presare, aproape la unul și același regim. Standardizarea materialelor de presare este condiția principală pentru progresul tehnicii de presare, în special pentru obiecte cu gabarite mari.

METODE CONTINUE DE OBȚINERE A PRAFURILOR DE PRESARE

Metoda discontinuă cu valț, descrisă mai sus, pentru fabricarea prafurilor de presare se utilizează în puține întreprinderi, care produc prafuri de presare fenol-aldehidice. Ulterior această metodă se va utiliza numai pentru livrarea de partide industriale în cantități mici și de partide experimentale.

Metoda indicată are următoarele dezavantaje :

1) manoperă ridicată a procesului și complexitatea mecanizării lui, întrucît încărcarea masei și scoaterea foii finite sînt operații manuale.

2) imposibilitatea etanșeizării valțurilor și funcționare discontinuă, ceea ce are ca urmare faptul că vălțuirea este însoțită de obicei de eliminare de praf și gaze, creînd astfel condiții grele de muncă.

3) productivitatea mică a utilajului, consum mare de abur, energie electrică și apă.

Scanned with OKEN Scanner

4) consum mare de energie care crește pe măsura vălțuirii din cauza creșterii viscozității masei, ca urmare a policondensării care are loc pe valțuri.

5) imposibilitatea de a asigura o producție standard și necesitatea de deservire a valțurilor de către muncitori cu calificare înaltă.

6) neomogenitatea materialului (la margini foaia se vălțuiește mai prost decît la mijloc).

În prezent s-a elaborat și s-a însușit o schemă tehnologică simplă de fabricare a prafurilor de presare după metoda continuă.

Trecerea la metoda continuă de fabricare a prafurilor de presare constă în special în efectuarea continuă a fazelor mai importante ale procesului tehnologic — plastifierea amestecurilor de presare. Acest proces poate fi efectuat pe valțuri de plastifiere cu funcționare continuă sau în mașina cu melc.

Vălțuirea continuă

Spre deosebire de metoda discontinuă cu valț, alimentarea amestecului pe valțuri și scoaterea masei în procesul de vălțuire se efectuează automat. Materialul finit se scoate continuu de pe valțuri sub formă de bandă.

Introducerea vălțuirii continue a adus după sine mecanizarea transportului materialelor. Sînt posibile două căi de concepere a schemelor continue cu transport mecanizat al materialelor :

1. Schema orizontală cu utilizarea maximă a dispozitivelor de transport (transportor cu cupe, cu melc, transportor pneumatic etc.).

2. Utilizarea curgerii libere prin amplasarea utilajului la înălțimi diferite într-o clădire cu multe etaje (așa numita schemă pe înălțime).

Schema orizontală nu este comodă în exploatare, întrucît dispozitivele de transport necesită o deservire zilnică, o reparație planificată curentă și una capitală.

În cazul schemei de flux pe înălțime, datorită utilizării curgerii libere, aproape că nu sînt necesare dispozitive de transport. După calculele efectuate, numărul de mecanisme de transport într-o clădire cu parter este de 3—4 ori mai mare decît într-o clădire cu multe etaje. În afară de aceasta, la amplasarea instalației într-o clădire cu multe etaje se creează posibilitatea de a izola agregatele care produc mai mult praf (mașini pentru ambalare și altele) sau cele cu pericol de explozie (utilaj de măcinare).

Scanned with OKEN Scanner

În același timp este necesar să menționăm că la construirea secțiilor de fabricație a prafurilor de presare cu o amplasare a utilajului pe mai multe etaje se măresc investițiile și se lungesc termenele de construcție.

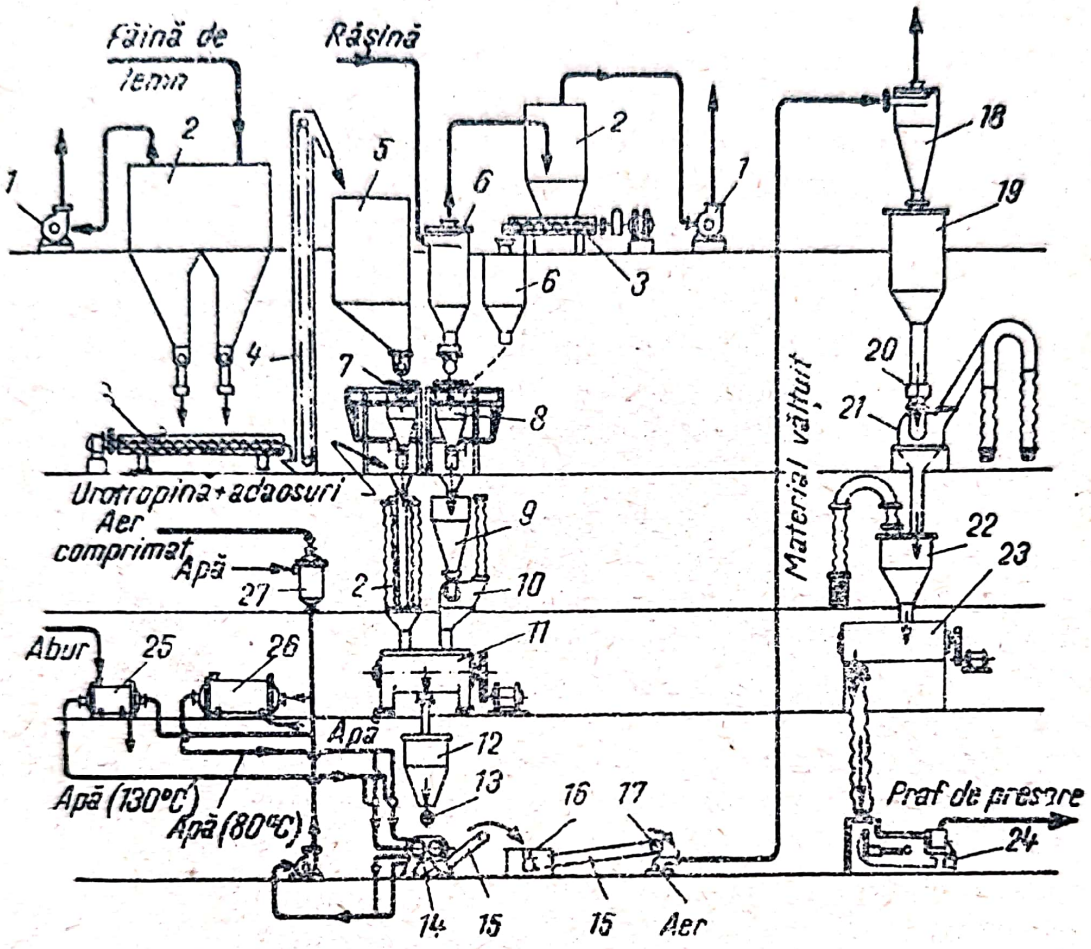


Fig. 25. Schema procesului continuu de obținere a prafurilor de presare:

1 — ventilator; *2* — buncăre — filtre; *3* — șnec; *4* — roată cu cupe; *5* — buncăr pentru făina de lemn; *6* — buncăr pentru rășină; *7, 8* — buncăre dozatoare; *9* — buncăr dozator pentru rășină; *10* — moară de măcinare fină; *11* — tambur amestecător; *12* — buncăr pentru amestec finit; *13* — alimentator dozator; *14* — agregat de vălțuire; *15* — transportoare; *16* — concasor cu dinți; *17* — ventilator; *18* — ciclon de separare; *19* — buncăr; *20* — separator magnetic; *21* — moară de tip „perplex"; *22* — buncăr pentru praf; *23* — tambur amestecător; *24* — automat pentru ambalare; *25* — schimbător de căldură; *26* — răcitor tubular; *27* — rezervor pentru apă.

De regulă, schemele orizontale se aplică numai la reconstrucția fabricațiilor în funcțiune, amplasate în clădiri cu parter sau în cazul imposibilității de construire a unei clădiri de fabricație cu mai multe etaje. Mai eficace și sigură este schema în înălțime, reprezentată în fig. 25.

Făina de lemn din depozitul general al uzinei, se transportă pneumatic în buncărele-filtre *2*, amplasate la etajul cinci. Făina care se depune în partea conică a filtrului se varsă în șnecul *3*, din care cu elevatorul cu cupe *4* se introduce în buncărul *5*. Aerul se evacuează în atmosferă cu ventilatorul *1*.

Scanned with OKEN Scanner

Novolacul din secția de rășini se aduce de asemenea prin transport pneumatic la etajul cinci al secției de prafuri de presare, în buncărul *6*. Apoi, făina de lemn și rășina intră prin curgere liberă în buncărele de dozare *7* și *8*, amplasate pe cîntarele de buncăre de unde rășina este dirijată de dozatorul *9* la măcinarea finală în moara de măcinare fină *10*.

În ultimul timp, pentru transportul materialelor principale a început să fie utilizat transportul pneumatic sub presiune ridicată, (pînă la 4 at), care funcționează la un raport de 40 kg produs la 1 m^3 de aer. Transportul pneumatic la presiune ridicată necesită un consum dublu de energie, dar în schimb oferă posibilitatea de a se utiliza conductă de diametru mic, ceea ce are o importanță deosebită din cauza lungimii mari a comunicațiilor. Pentru simplificarea schemei în locul unei instalații cu buncăr și filtru separat se introduce filtrul în buncăr.

Amestecarea componentelor se efectuează într-un tambur amestecător staționar *11* prevăzut cu palete în formă de elice. În amestecător (capacitatea de circa 5 000 kg) se încarcă cantități cîntărite exact de rășină, făină de lemn și alți componenți care intră în compoziția prafului de presare. După amestecare, în timp de 20—30 min, amestecul intră în buncărul *12*, din care se trece pe valțurile *14*. Dozatorul alimentator *13* introduce automat partide de amestec strict determinate la jumătatea rolelor agregatului de vălțuire *14*.

Materialul de presare se introduce de pe valțuri cu transportorul *15* la mărunțirea prealabilă în concasorul cu dinți *16*. În timpul transportării materialului, acesta se suflă cu un curent rece de aer, iar vaporii de fenol și formaldehidă formați se aspiră. Materialul concasat se transportă cu un curent puternic de aer creat de ventilatorul *17*, prin ciclonul de separare *18*, în buncărul *19*, trece prin separatorul magnetic *20* și cu un alimentator se introduce în moara *21* de tip *Perplex*. Materialul de presare, mărunțit pînă la finețea dată de măcinare, intră prin curgere liberă în buncărul *22* și mai departe în tamburul de amestecare *23* (aparat de standardizare) pentru omogenizarea partidelor și standardizarea prafului obținut.

Amestecarea în aparatul de standardizare continuă 20—30 min, după care praful intră în buncărul de depozitare pentru praful de presare finit și după efectuarea încercărilor de control se ambalează cu automatul *24* și se trimite la depozitul uzinei.

Scanned with OKEN Scanner

Valţurile pentru plastifierea continuă a prafurilor de presare (fig. 26) au cilindri cu diametrul de 600 mm şi lungimea 1 800 mm, încălzite în interior cu apă supraîncălzită. Temperatura se reglează automat. Valţurile sînt prevăzute cu trei perechi de cuţite. Două cuţite sînt montate pe tijă deasupra

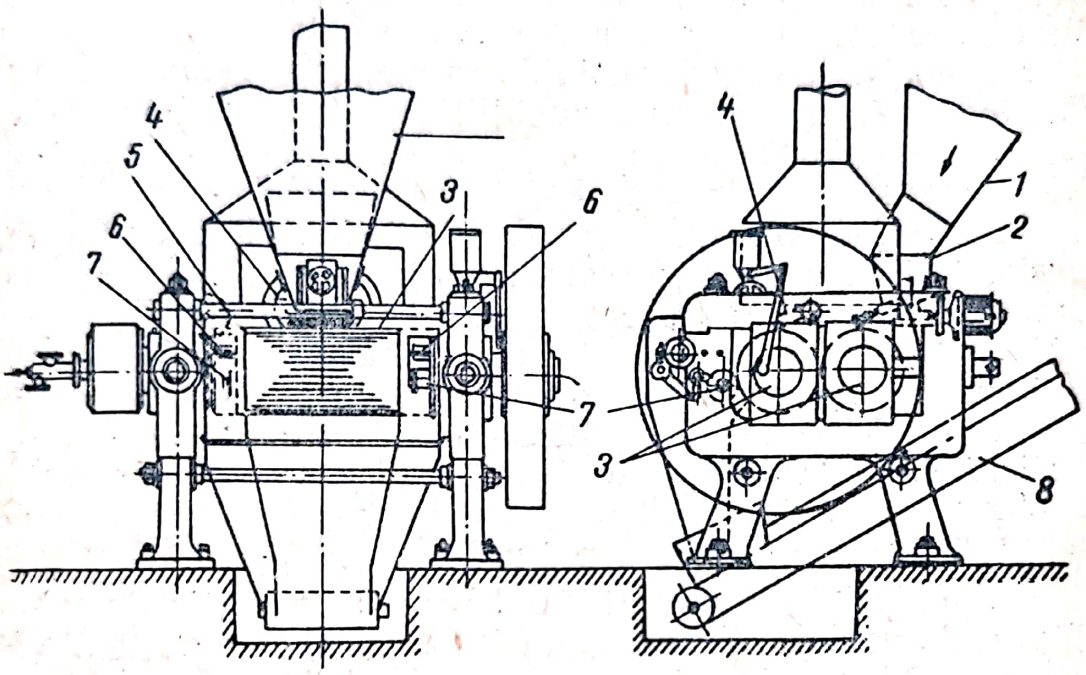


Fig. 26. Valţuri pentru plastifierea continuă a prafurilor de presare:
1 — buncăr pentru amestec; *2* — dozator; *3* — valţuri; *4* — cuţite de tăiere cu trei muchii; *5* — tijă; *6* — cuţite plate; *7* — cuţite în formă de discuri; *8* — transportor.

valţului lucrător anterior şi servesc pentru tăierea şi întoarcerea foii de material formate. A doua pereche de cuţite, în formă de discuri, şi a treia pereche de cuţite plate, montate la capetele valţurilor lucrătoare servesc pentru tăierea materialului vălţuit, sub formă de benzi. Materialul tăiat cade pe banda transportoare şi se trece la concasare.

În prezent, în industria de materiale plastice se utilizează diferite construcţii de valţuri cu funcţionare continuă. În uzinele din U.R.S.S. deasupra valţului lucrător se montează un melc care la rotire taie foaia care se vălţuieşte şi curăţă suprafaţa rolei, sau cîteva cuţite staţionare în formă de plug. Pentru tăierea foii finite, se utilizează cuţite sub formă de disc sau plate.

Încălzirea şi răcirea valţurilor se efectuează cel mai adesea prin admisia alternativă de abur saturat şi apă. De obicei, în vălţuirea continuă în valţul liber se admite abur saturat, iar în cel lucrător — apă. Totuşi, adeseori este necesar ca valţul lucrător să fie încălzit periodic. În unele construcţii,

valțul liber este prevăzut cu încălzire electrică, iar în valțul lucrător se introduce alternativ abur și apă. Încălzirea electrică a rolei libere nu este economică și nu este necesară, întrucît temperatura rolei nu întrece 135 °C. Uniformitatea încălzirii și constanța temperaturii poate fi asigurată nu numai prin încălzire electrică, dar și prin reglarea automată a presiunii constante a aburului saturat. Admisia alternativă de abur și apă în valțul liber este de asemenea nerațională, întrucît conduce la complicarea condițiilor de transmisie a căldurii din cauza condensării parțiale a aburului. Este mult mai rațional a efectua încălzirea cu apă supraîncălzită.

Încălzirea aplicată în schema dată (fig. 25) cu apă supraîncălzită (în loc de abur saturat) asigură o repartizare uniformă a temperaturii pe toată suprafața valțurilor, fără supraîncălziri locale. În afară de aceasta, la încălzirea cu apă supraîncălzită se ușurează reglarea temperaturii. Pentru aceasta, prin ventilele comandate automat, se introduce apă supraîncălzită pînă la 130 °C, apa din interior avînd temperatura de 80 °C. Modificînd raportul acestor curenți de apă, se poate stabili temperatura dată a valțurilor.

Apa ieșită din valțuri (fig. 25) se trece parțial în schimbătorul de căldură *25* pentru încălzire cu abur pînă la 130 °C. Restul părții de apă intră în răcitorul tubular *26* unde se răcește pînă la 80 °C. Sistemul indicat este legat cu rezervorul *27* în care prin supapa cu plutitor se introduce apa pentru compensarea pierderilor din sistem și aer comprimat la presiunea de circa 4 ats. Admisia de abur și apă se reglează cu ventile pneumatice, iar temperatura cu regulator de temperatură automat.

Avantajele principale ale metodei de vălțuire continuă, constau din productivitatea mare a valțurilor, simplitatea și manopera redusă pentru deservirea acestora. Totuși, trebuie să se aibă în vedere că în cazul acestei metode sînt cerințe ridicate față de omogenitatea făinii de lemn și în special față de rășina fenol-aldehidică, care în cazul unei calități insuficient de bune aderă prost pe rolele valțurilor în timpul încărcării.

Fabricarea prafurilor de presare prin metoda continuă se realizează la uzinele firmei Ferguson (Anglia) după următoarea schemă. Amestecul omogen, pregătit în prealabil din novolac, material de umplutură, coloranți și alți componenți, se introduce cu ajutorul vibratorului pe mijlocul rolei libere a valțurilor cu funcționare continuă (diametrul rolei 630 mm, lungimea 1 500 mm). Rola lucrătoare efectuează 13 rot/min,

Scanned with OKEN Scanner

iar cea liberă, 10 rot/min. Procesul de vălțuire se efectuează la temperatura rolei lucrătoare de 135 °C și a celei libere de 90—95 °C. Valțurile se încălzesc cu abur saturat și se răcesc cu apă. La vălțuire amestecul trece peste valțul liber, intră pe valțul lucrător sub formă de foaie, cu grosimea de 1 mm, care se taie continuu cu un cuțit orizontal montat deasupra la jumătatea valțurilor și așezat de-a lungul întregii lungimi a acestora. Foaia umple spațiul dintre role, trece printre ele și revine apoi pe valțul lucrător.

La vălțuirea printr-o astfel de metodă se obține o bandă cu grosimea sub 1 mm, care se taie continuu de pe marginile valțului lucrător cu cuțite sub formă de discuri și plate. Banda cade pe transportor, a cărui viteză este aproximativ cu 7,5—10% mai mare decît viteza rolelor, și apoi intră la mărunțire. Mărunțirea se efectuează în moara cu site (orificii cu diametrul de 3—5 mm). Amestecul mărunțit se introduce cu un ventilator în buncărul de recepție și prin dozatorul cu sectoare intră pe sita de tip *Rotex*.

Praful de presare comercial care constă din granule (solzi) intră prin curgere liberă în amestecător — aparat de standardizare, prin șnecul care se află în interiorul axului amestecătorului. Partida cu greutate de 2 t se trece din amestecător cu elevatorul, prin buncărul de descărcare pe cîntarul automat și se ambalează în saci tripli în greutate de cîte 25 kg. Praful care se separă, ca și particulele mai mari de pe site se reîntorc cu ajutorul transportorului, pe valțuri.

Fabricarea prafurilor de presare prin metoda cu șnec

Procesul de fabricare a prafurilor de presare prin metoda cu șnec constă dintr-un proces continuu complet mecanizat, realizat după schema pe orizontală sau pe verticală (în înălțime). În cazul de amplasare a utilajelor după schema pe verticală, materialul se deplasează în special prin curgere liberă și necesită mult mai puține dispozitive de transport decît în cazul amplasării pe orizontală a utilajului.

La fabricarea prafurilor de presare, o importanță deosebită o are automatizarea comenzii procesului : reglarea automată a fluxului de materie primă (dozarea) care se realizează prin comutarea automată a ventilelor de pe conducta de material și ale alimentatorului cu talere, reglarea presiunii aburului saturat, a temperaturii cilindrului lucrător, automatizarea încărcării, amestecării și descărcării prafurilor de presare la standardizare și altele.

Scanned with OKEN Scanner

Pregătirea materiei prime. Pregătirea făinii de lemn constă în cernerea ei în agregate cu site cu productivitate mare cu dimensiunea ochiurilor de 1,5—2 mm.

Dacă fabricarea făinii de lemn este organizată la locul de producere a prafurilor de presare, aceasta nu se cerne, ci se încarcă direct în buncărele de depozit, care se prezintă sub formă de rezervoare cilindrice cu fund conic, prevăzute cu amestecătoare care evită aglomerarea făinii. Capacitatea rezervoarelor de depozit trebuie să fie calculată pentru depozitarea unei rezerve de făină de lemn cel puțin egală cu cea necesară pentru 24 h.

Rășina de tip novolac intră în secție de cele mai multe ori sub formă de bucăți, cu dimensiunea de 100×100 mm. De aceea, ea este supusă la început unei măcinări grosiere, apoi unei măcinări fine. În cea mai mare parte, pentru măcinarea rășinii, se utilizează mori cu ciocane, prevăzute cu site, cu dimensiunea ochiurilor de 8—10 mm. Cu ajutorul unui transportor cu cupe, rășina mărunțită se introduce în buncărul de depozit a cărui capacitate trebuie să asigure o funcționare fără întreruperi a secției.

Restul componenților amestecului de presare (hexametilentetramina, coloranții, oxidul de magneziu, varul și altele) fie că se macină și se cern, fie că se cern numai. Mărimea particulelor de oxid de magneziu, var și coloranți nu trebuie să treacă de 2 mm, iar particulele de urotropină trebuie să fie de cel mult 4 mm.

Toți componenții, în afară de rășină și făină de lemn, se amestecă în prealabil în proporțiile date în amestecătoare grele cu palete rotative sau în alte dispozitive de amestecare, care asigură o amestecare uniformă a materialelor pulverulente. Amestecul de ingredienți obținut se trimite în buncărul de depozit.

Amestecarea. Pentru pregătirea amestecului se utilizează amestecătoare verticale cu palete care se cuplează alternativ. Amestecarea durează 7—10 min, după care amestecul intră prin separatorul magnetic și alimentatorul cu talere în moara de tip *Kolloplex* unde se mărunțește suplimentar și se amestecă mai minuțios.

Prelucrarea amestecului pe mașinile-șnec. Amestecul finit se introduce prin alimentatorul cu talere în mașinile cu șnec pentru plastifiere.

Mașina cu șnec (fig. 27) constă din corpul cilindric cu pîlnie de încărcare, reductor cu melc și roata melcată fixate pe un suport turnat din fontă. În interiorul corpului pe un ax

Scanned with OKEN Scanner

gol în interior se fixează șnecul la început cu pas constant și cu generatoare conică (datorită acesteia se micșorează profilul filetului și se creează presiune). Pe axul mașinii și cores-

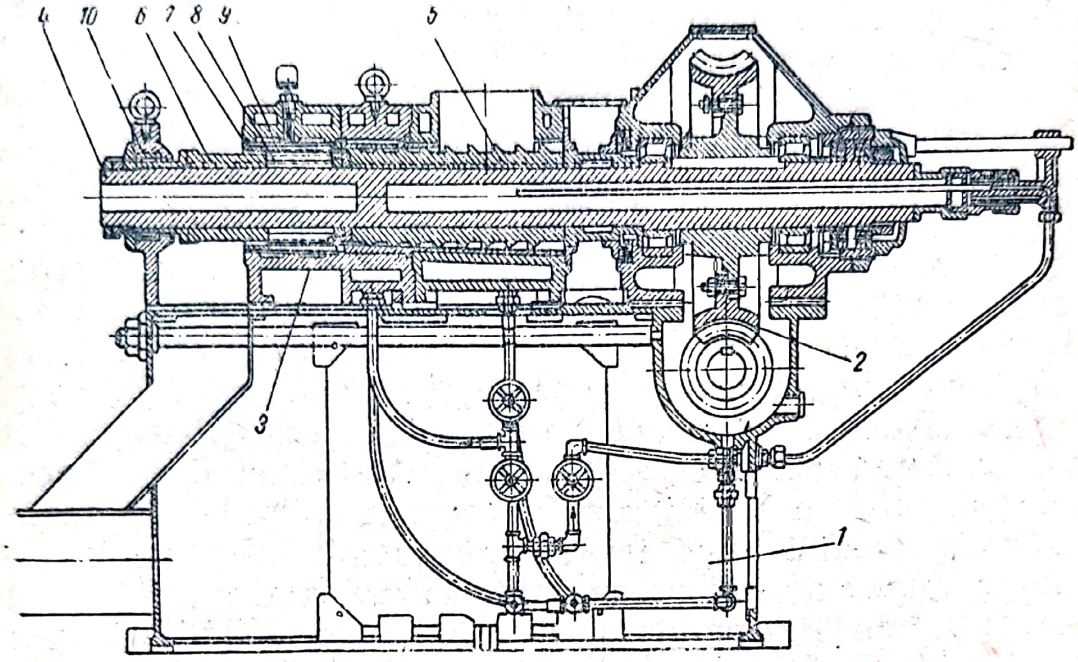


Fig. 27. Mașina șnec:

1 — suport turnat din fontă ; *2* — reductor cu melc ; *3* — corpul mașinii ; *4* — ax gol în interior ; *5* — șnec cu un pas ; *6* — bucșa interioară ; *7* — bucșa exterioară ; *8* — cuțite de mărunțire mobile ; *9* — cuțite de mărunțire fixe ; *10* — lagăr exterior.

punzător în corpul acesteia sînt fixate cuțite mobile și fixe, care se prezintă sub formă de plăci (din oțel), care mărunțesc grosier amestecul plastifiat.

În cilindrul mașinii cu șnec există trei zone de temperatură :

	Temperatura °C
1. Camera de încărcare	40
2. Spațiul anterior al șnecului	80—90
3. Spațiul posterior al șnecului	40

Încălzirea mașinii cu șnec este combinată, cu abur și electrică. Sectorul cuțitelor de mărunțire se încălzește cu lămpi electrice. Camera anterioară a șnecului se încălzește cu abur, a cărui presiune se determină în funcție de fluiditatea dată a prafului de presare (pentru prafurile de presare cu fluiditate mare, 2 ats, pentru prafurile cu fluiditate mică, 4 ats).

Pentru a evita pierderi de fluiditate datorită polimerizării rapide a liantului, camera posterioară a șnecului și corpul mașinii-șnec în zona de admisie a amestecului se răcește cu apă.

Scanned with OKEN Scanner

În mașina cu șnec rășina conținută în amestec se topește și impregnează materialul de umplutură. La ridicarea temperaturii și a presiunii, condițiile de impregnare se îmbunătățesc. Pe măsura deplasării în mașina cu șnec, materialul devine mai dens și datorită micșorării treptate a volumului materialului, care se află în spațiul limitat de melc și de generatoarea conică, se creează în șnec presiune. Creșterea cea mai mare a densității materialului are loc la punctul de derulare a filetului șnecului.

La ieșirea din șnec, materialul intră pe un inel de ghidare (suprafața lui are caneluri oblice) apoi în spațiul inelar format de bucșele interioară și exterioară. Sub presiunea materialului intrat, se continuă mișcarea de înaintare a materialului de-a lungul spațiului inelar și are loc amestecarea lui de către cuțitele fixe. Ieșind din spațiul inelar, materialul fierbinte continuă mișcarea pînă la capătul frontal al bucșei axiale, se rupe în bucăți mici și trece prin jghiab în șnecul de răcire. Imediat după ieșirea materialului din mașina cu șnec, presiunea se micșorează pînă la cea atmosferică și din masa fierbinte (temperatura ei este peste 100 °C) datorită acestui fapt se elimină umiditatea și substanțele volatile. Ca rezultat se produce o scădere rapidă a temperaturii și prin urmare terminarea procesului de policondensare.

Reglarea admisiei amestecului se efectuează după indicațiile ampermetrului montat pe motorul electric. Un indice de plastifiere satisfăcătoare îl constituie omogenitatea masei și absența de material de umplutură neimpregnat și necolorat.

În procesul de funcționare a mașinii cu șnec se preiau sistematic probe pentru controlul fluidității materialului de presare. Fluiditatea se reglează modificînd regimul de temperatură al mașinii după zone sau viteza de admisie a amestecului.

Răcirea și măcinarea materialului de presare. Din mașina cu șnec, masa fierbinte intră în șnecul de răcire la mijlocul căruia sînt montate cuțite de construcție specială, care afînează continuu masa fierbinte. Răcirea masei pe șnec pînă la temperatura de 50 °C se realizează prin schimb de căldură cu aerul suflat prin interiorul șnecului. O dată cu aceasta se îndepărtează vaporii fierbinți și gazele, care se separă la presarea cu șnec a amestecului. În timpul deplasării masei de la mașina cu șnec pînă la moara de tip cu ciocane, ea reușește să se răcească într-atîta, încît devine posibilă mărunțirea ei ulterioară.

Scanned with OKEN Scanner

Mărunțirea masei se efectuează în mori cu ciocane, cu separare a aerului. Aerul se aspiră, fie cu un ventilator instalat special, fie cu ventilatorul introdus în moară (fig. 28). Materialul se introduce în moară cu un alimentator cu talere sau cu sectoare, care asigură o dozare precisă. Ventilatorul creează rarefierea în separatorul de aer, montat în corpul morii. Curentul de aer cu particule de masă mărunțită în suspensie, intră în separator, schimbă direcția și pierde viteza datorită detentei. Ca rezultat al acestui fapt, particulele mari se depun și revin prin conul interior al separatorului la măcinarea suplimentară, iar particulele mai mici se trimit în ciclon. În ciclon, particulele de praf de presare se depun în partea conică, iar aerul se recirculă în moară. Excesul de aer, aspirat prin neetanșeități, se evacuează în atmosferă prin filtrul cu saci (sau de alt sistem).

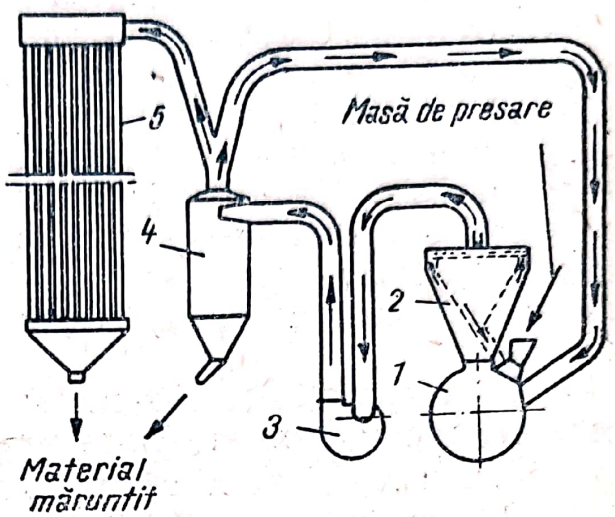


Fig. 28. Moară cu ciocane cu separarea aerului:
1 — moară; 2 — separator de aer; 3 — ventilator; 4 — ciclon; 5 — filtru cu postav.

Gradul de finețe a măcinării se reglează modificînd secțiunea de trecere în partea superioară a separatorului, datorită cărui fapt se modifică și viteza aerului. Produsul finit din partea inferioară a ciclonului, periodic, sub acțiunea greutății proprii, se varsă prin șiber în buncăr sau ambalaj.

Cerințele principale față de agregatele de mărunțire a prafurilor de presare sînt: productivitatea înaltă la un grad de finețe mare a măcinării (diametrul particulelor sub 1—2 mm), siguranță la explozie (considerînd că praful de presare formează cu aerul amestecuri explozive) și evitarea posibilității de introducere în prafurile de presare a obiectelor metalice.

Standardizarea. La respectarea exactă a tuturor condițiilor tehnologice ale procesului continuu descris, trebuie să se obțină un material de presare standard. Totuși, chiar devieri neînsemnate de la regimul stabilit de funcționare a mașinii-șnec pot conduce la o neuniformitate oarecare a materialului de presare. De aceea, pentru obținerea de partide de

Scanned with OKEN Scanner

prafuri de presare care să posede aceleași proprietăți, praful după măcinare se supune standardizării.

Volumul aparatului de standardizare se calculează pentru încărcarea concomitentă a unei partide mari de praf de presare, pînă la 10 t. Amestecarea prafului durează 8—9 h. După terminarea amestecării, din aparatul de standardizare se ia proba pentru analiza tuturor indicilor prevăzuți de condițiile tehnice sau de GOST.

Ambalarea produsului finit. Praful standardizat se introduce în vasul de recepție pentru produsul finit după ce în prealabil a trecut prin separatorul magnetic pentru îndepărtarea impurităților mecanice. Ambalarea produsului finit se efectuează cu un dispozitiv de ambalare semiautomat sau automat.

În comparație cu alte metode de fabricare a prafurilor de presare, metoda cu șnec are următoarele avantaje:

1. Automatizarea completă a producției.
2. Terminarea procesului de policondensare imediat după ieșirea materialului din mașina-șnec.
3. Consumul de energie pentru plastifiere de două ori mai mic decît la vălțuire.
4. Proprietățile fizico-mecanice ale prafurilor de presare sînt mai bune decît în cazul metodei cu valț.

Mai jos se indică proprietățile fizico-mecanice ale prafurilor de presare, obținute prin metodele cu șnec și valț:

	Metoda cu valț	Metoda cu șnec
Rezistența de rupere la încovoiere, kgf/cm^2	771	896
Rezilienta specifică, kg · cm/cm^2	6	6,3
Rezistența la căldură după Martens, °C	154	149

Alături de valțurile și mașinile șnec descrise, în străinătate se utilizează în calitate de agregat principal pentru amestecare și plastifiere amestecătorul de cauciuc de tip *Bumbury* cu role profilate. În acest agregat se realizează o impregnare mai bună a materialului de umplutură cu rășină și o omogenitate mai mare a materialului, decît la vălțuire, întrucît masa la amestecare este supusă unei presiuni mai mari. În afară de aceasta datorită efectuării procesului în aparatură închisă se creează condiții sanitare de lucru mai bune. Dezavantajele acestei metode constau în periodicitatea procesului, existența vîrfurilor în consumul de energie (în special la încărcare) și o oarecare complicare a construcției aparaturii, creată de faptul că agregatul de plastifiere constă din malaxor de cauciuc și din valțuri de laminare.

Scanned with OKEN Scanner

În ultimul timp în Elveţia s-a elaborat o nouă construcţie a maşinii cu şnec *Ko-kneter*. Pe pereţii corpului acestei maşini (fig. 29) există dinţi, datorită cărui fapt materialul, care trece prin aceştia şi generatoarea şnecului este supus acţiunii

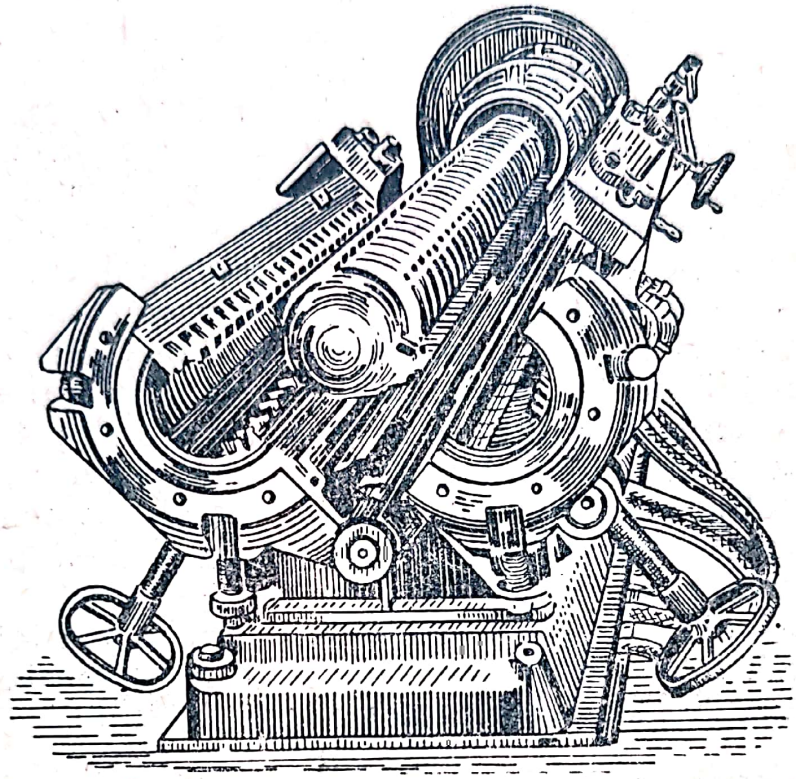


Fig. 29. Maşina-şnec de tip „ko-kneter".

forţei de tăiere. În afară de aceasta şnecul are o mişcare de înaintare. Ca rezultat al acesteia se realizează o amestecare intensă a masei. Productivitatea unor astfel de maşini-şnec atinge 500 kg/h. Pe aceste maşini pot fi prelucrate amestecuri cu un conţinut mic de răşină.

COMPARAŢIE ÎNTRE METODELE DE FABRICARE A PRAFURILOR DE PRESARE

Agregatul cel mai puţin perfecţionat pentru plastifiere sînt valţurile cu acţiune discontinuă, care se transformă treptat în dispozitive secundare destinate pentru a da materialului forma de foi (valţuri de laminare). Totodată experienţa a arătat că metoda cea mai perfecţionată de încălzire a masei la amestecare o constituie transformarea energiei mecanice de frecare a valţurilor în energie calorică.

În acest caz se exclude posibilitatea supraîncălzirilor locale, care se pot evita cu greu la admisia de căldură din

exterior și în afară de aceasta încălzirea se efectuează repede, ceea ce favorizează amestecarea mai bună a componenților și creșterea calității produsului. De aceea o aplicare largă în fabricația prafurilor de presare trebuie s-o aibă valțurile cu funcționare continuă, cu condiția mecanizării operației de încărcare a acestora și a unei etanșeizări mai bune și de asemenea mașinile-șnec de tipul *Ko-kneter*.

Agregatele închise care funcționează automat, de exemplu amestecătoarele de tip *Bumbury* posedă o serie de avantaje față de valțuri, dar și dezavantaje care constau în periodicitatea procesului și capacitatea lor mică (dimensiunile mici ale partidelor de material de presare obținute).

Metoda cea mai rațională de fabricare a prafurilor de presare, în cazul fabricării lor pe scară largă, este metoda cu șnec, aplicabilă pentru efectuarea procesului continuu, automatizat, la o calitate mult îmbunătățită a prafurilor de presare, mai ales a omogenității lor. În cazul metodei cu șnec se creează condiții mai favorabile pentru reglarea procesului, întrucît în fiecare moment dat se găsește în mașină o cantitate mică de material. În prezent, aplicarea metodei cu șnec se limitează din cauza productivității mici a mașinilor-șnec, care creează necesitatea cuplării a cîte 5—6 mașini într-un agregat, ceea ce este legat de o serie de dificultăți.

PRAFURILE DE PRESARE PE BAZĂ DE RĂȘINI FENOL-ALDEHIDICE COMPOUNDATE CU CAUCIUCURI

Prafurile de presare pe bază de amestecuri de rășini fenol-aldehidice cu cauciucul butadien-nitrilic au căpătat o răspîndire largă. Compoundarea fenoplastelor cu cauciucuri se practică nu numai la fabricarea fenoplastelor unde cauciucul se ia în cantitate mai mică decît rășina, dar și în industria de cauciuc unde rășinile fenolice se iau în cantitate mai mică în raport cu cauciucul. În acest ultim caz, rășinile fenolice joacă rolul de component de întărire, mărind duritatea cauciucului, rezistența la căldură, adeziunea față de metale și rezistența la uzură. La compoundarea fenoplastelor cu o cantitate mică de cauciuc, se îmbunătățesc proprietățile elastice ale fenoplastelor, rezilienta specifică, rezistența la vibrații și proprietățile de îmbătrînire ; se mărește de asemenea stabilitatea la schimbări rapide de temperatură în limitele de la —40 pînă la +120 °C.

Pentru compoundarea cu cauciucul se utilizează de obicei novolacul. Rezultatele cele mai bune le dă compoundarea cauciucului cu rășinile fenol-xilenol-formaldehidice.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza produselor de compoundare a răşinilor fenol-formaldehidice cu cauciucul butadien-nitrilic (de la 5 pînă la 30% cauciuc) s-au obţinut prafurile de presare FKP-1 şi FKP-2 din care se confecţionează obiecte care rezistă bine la şoc dinamic şi la încovoiere statică; prafurile de presare FKPM-10, FKPM-15 şi FKP-25 pentru obiecte electroizolante (cu indici de rezistenţă ridicaţi şi cu proprietăţi dielectrice stabile) şi prafurile de presare FKPM-5 T pentru obiecte utilizabile în condiţiile climei subtropicale şi tropicale.

Obiectele din materialele de presare cu rezistenţă înaltă de tipul FKP se utilizează larg în economia naţională şi în special în radiotehnică, electrotehnică, industria constructoare de vapoare şi în alte ramuri ale industriei.

O proprietate foarte valoroasă a prafurilor de presare pe bază de răşini fenol-aldehidice compoundate cu cauciucuri, o formează posibilitatea obţinerii foilor vălţuite de semifabricate pentru prelucrare ulterioară (de exemplu pentru presarea saboţilor de frînă). Este necesar de asemenea a se menţiona proprietăţile tehnologice bune ale materialelor de presare de acest tip. Ele pot fi prelucrate prin diverse metode: prin presare cu turnare, prin turnare sub presiune şi prin presare obişnuită.

Presarea prafurilor pe baza amestecurilor de fenol şi cauciucuri este analogă presării fenoplastelor nemodificate, dar este necesară o menţinere întrucîtva mai de durată. Materialele de presare, care conţin cauciuc se presează uşor cu armătura chiar în acele condiţii în care, de exemplu, obiectele cu pereţi subţiri din fenoplaste se crapă din cauza diferenţei coeficienţilor de dilatare a metalului şi a materialului plastic. Obiectul armat din material de presare, care conţine cauciuc poate să aibă de două ori mai multă armătură (în greutate), decît materialele de presare nemodificate.

În tabela 12 sînt date proprietăţile fizico-mecanice şi dielectrice ale materialelor de presare obţinute pe baza produselor de compoundare a răşinilor fenol-formaldehidice cu cauciucuri.

În Franţa în prezent se livrează trei tipuri de materiale de presare fenolice cu cauciuc cu următorii indici:

	Tipurile		
	A	B	C
Rezistenţa de rupere la încovoiere, kgf/cm²	840	550	800
Modulul de elasticitate, kgf/cm²	80 200	28 000	56 000
Rezilienţa specifică, kgf · cm/cm²	6,50	21	21
Rezistenţa la căldură după Martens, °C	127	95	146

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 12

Proprietățile materialelor de presare pe bază de rășini fenol-formaldehidice compoundate cu caucicuri

Caracteristici	Tipul materialelor de presare			
	FKP-1	FKPM-10	FKPM-15	FKPM-15T
Rezilienta specifică, kgf·cm/cm²	9—15	8—12	7,1—9,2	7,6—9,2
Rezistența de rupere la încovoiere statică, kgf/cm²	500—600	500—580	450—540	470—570
Rezistența la căldură după Martens, °C	120—138	120—150	120—142	122—141
Absorbția de apă, gf/dm²	0,12—0,18	0,026—0,06	0,02—0,04	0,02—0,025
Rezistența electrică specifică				
de suprafață, Ω	$4 \cdot 10^{11} - 3 \cdot 10^{12}$	$5{,}2 \cdot 10^{11} - 2{,}5 \cdot 10^{13}$	$5{,}5 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}$	$1{,}6 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{13}$
de volum, Ω·cm	$3{,}9 \cdot 10^{11} - 5 \cdot 10^{12}$	$7{,}2 \cdot 10^{11} - 9 \cdot 10^{12}$	$7{,}5 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^{11} - 2{,}3 \cdot 10^{12}$
Rezistența electrică medie, kV/mm	—	12,6—15	13—14	13—14

Scanned with OKEN Scanner

Aceste materiale de presare se utilizează în cantitate mare pentru fabricarea carterelor de motoare, panourilor pentru aparatură, manivelelor, ramelor de ochelari, fusurilor textile, bobinelor, suveicilor, suporților pentru volane, pentru discuri abrazive cu rezistență mărită, pentru roți dințate, care lucrează în medii agresive și altele.

PRAFURI DE PRESARE PE BAZĂ DE RĂȘINI FENOL-ALDEHIDICE COMPOUNDATE CU CLORURĂ DE POLIVINIL

Pe baza produselor de compoundare a rășinilor fenol-formaldehidice cu clorură de polivinil, s-au obținut utilizînd materiale de umplutură organice și minerale, noi materiale de presare, fenolitul și decorozitul. Aceste materiale posedă o rezistență mecanică ridicată, sînt stabile la căldură și ger, au proprietăți electroizolante bune și o rezistență ridicată față de acizi și apă. Fenolitul se colorează ușor cu diferiți pigmenți și coloranți. Decorozitul, în afara unei bune stabilități la acizi și apă, este stabil și față de soluțiile alcaline. În momentul de față se fabrică materiale de presare de următoarele tipuri: fenolit-1, fenolit-2, fenolit-3, fenolit-4, decorozit-1 și decorozit-2.

Din fenolit se pot obține diferite produse pentru industria acumulatoarelor, fibrelor sintetice, construcției de mașini, automobile etc. Din decorozit se fabrică piese pentru mașinile de spălat vibratorii. Din fenolit și decorozit s-au obținut de asemenea loturi experimentale de plăci rezistente la acizi și apă, pentru căptușirea de utilaje, acoperirea de podele și pentru placarea pereților. Aceste plăci sînt stabile față de apă și acizi, și nu absorb mercurul sau vaporii lui.

Un dezavantaj al materialelor de presare de tipul fenolit îl constituie coroziunea posibilă a formelor de presare sub acțiunea acidului clorhidric, care se degajează ca urmare a descompunerii clorurii de polivinil, la prelucrarea pulberii de presare în produs finit.

Pentru fabricarea fenolitului se utilizează rășini fenol-formaldehidice de tipurile 17 și 18, policlorură de vinil de tipul PB-4 sau PF-4, iar în calitate de agent de umplutură kieselgur, caolină, talc, făină de lemn impregnată cu alcool fenolic, mică și cocs.

Materialele de presare fenolit și decorozit se obțin prin metoda vălțuirii. Novolacul este măcinat într-un concasor pînă la o mărime a particulelor de cel mult 5 mm, varul se cerne printr-o sită (1 600 ochiuri/cm^2), urotropina (hexametilentetramina) se freacă într-un mojar pentru vopsele, iar caolina și

Scanned with OKEN Scanner

stearatul de calciu se cern printr-o sită. Făina de lemn după cernere se impregnează cu alcooli fenolici și se usucă. Cocsul folosit pentru decorozit se macină într-o moară vibratorie.

Amestecarea componenților se realizează într-un amestecător orizontal timp de 60 min, după care amestecul trece pe valț.

Vălțuirea amestecului se face la o distanță între valțuri de cel mult 5 mm, temperatura valțului de antrenare fiind de 100—120 °C, iar a valțului antrenat de 70—85 °C. Durata vălțuirii este de cel puțin 3 min.

Foile vălțuite se răcesc și se mărunțesc în bucăți de dimensiuni de maximum 25 cm^2, apoi se macină într-o moară de măcinare fină, și se cern printr-o sită cu ochiuri cu diametrul 3—4 mm. După aceasta, materialul de presare se introduce într-un amestecător orizontal pentru omogenizarea și standardizarea loturilor. Durata de amestecare a materialului de presare în amestecător este de 40—45 min.

Mai jos sînt prezentate datele experiențelor efectuate cu plastomerul tip I. F. Kanaveț, la 170 °C, pentru materialul de presare fenolit și pulberile de presare K-18-2 și K-21-22 :

	Fenolit-1	K-18-2	K-21-22
Durata solidificării, min.	240	200	350
Viscozitatea, P :			
inițială	$20 \cdot 10^6$	$57 \cdot 10^6$	$70 \cdot 10^6$
finală	$67 \cdot 10^8$	$25 \cdot 10^8$	$30 \cdot 10^8$

După cum reiese din aceste date, în ceea ce privește indicii principali, care caracterizează proprietățile tehnologice, fenolitul nu este inferior materialelor de presare K-18-2 și K-21-22.

PROPRIETĂȚILE TEHNOLOGICE ALE PULBERILOR DE PRESARE

Aplicabilitatea unei pulberi de presare pentru a fi prelucrată în produse finite este determinată de proprietățile ei tehnologice. Cele mai importante sînt : volumul specific, compoziția granulometrică, friabilitatea, fluiditatea, conținutul de substanțe volatile și de umiditate, capacitatea de tabletare, viteza de solidificare, temperatura de presare, presiunea specifică de presare și contracția. În funcție de proprietățile tehnologice ale materialului se stabilește regimul prelucrării sale în produse finite și se alege construcția formelor de presare.

Volumul specific depinde de tehnologia fabricării pulberii de presare, de materia primă utilizată și de compoziția

Scanned with OKEN Scanner

granulometrică a componenților. Metoda determinării volumului specific constă în aceea că pulberea se toarnă fără agitare prin curgere liberă într-un vas cilindric cîntărit în prealabil cu un volum de 200 ml și o înălțime de 80 mm. Surplusul de pulbere peste marginile cilindrului se îndepărtează cu un cuțit și vasul umplut se cîntărește pe un cîntar tehnic cu o precizie pînă la 0,1 g. Raportul dintre volumul cilindrului și greutatea pulberii în volumul acestui cilindru exprimă valoarea volumului specific al curbei de presare.

În conformitate cu cele stabilite de GOST și condițiile tehnice, pulberea de presare trebuie să aibă un volum specific (în cm^3/g) de cel mult:

Pulberi de presare de tip novolac	
metoda prin vălțuire	2,5
metoda prin emulsie	2,9
metoda presării cu șnec	2,5
Pulberi de presare de tip rezolic	
metoda prin emulsie	2,8

Pulberile care prezintă un volum specific scăzut au o *friabilitate* mai bună la tabletare și de aceea camera de încărcare a formei de presare poate fi mai mică. O importanță deosebită o are volumul specific al pulberilor la prelucrarea acestora în prese automate, unde dozarea materialului se realizează automat, cu ajutorul unor dozatoare volumetrice.

Volumul specific al pulberilor de presare depinde în general de materialul de umplutură. În cazul folosirii unui material organic fibros se obțin pulberi de presare cu un volum specific ridicat; utilizarea unui material de umplutură mineral granular sau cristalin, permite să se obțină pulberi cu un volum specific mai mic. Prin combinarea materialelor de umplutură fibroase cu cele cristaline la o compoziție granulometrică corespunzătoare se pot obține pulberi de presare cu un volum specific optim.

Compoziția granulometrică a pulberilor de presare se determină prin cernerea unei probe de pulbere printr-un set de diferite site și determinarea reziduului pe fiecare sită.

Practic s-a stabilit că compoziția granulometrică optimă pentru o pulbere de presare este următoarea:

Dimensiunea orificiului sitei, mm	Reziduul, %
0,1	0
0,83	20
0,21	35
0,19	30
0,147	15

Scanned with OKEN Scanner

Greutatea volumetrică a pulberii depinde într-o mare măsură de compoziţia granulometrică şi de acea în cazul unor variaţii ale compoziţiei granulometrice se produc abateri de la precizia dozării volumetrice a pulberilor de presare în cazul tabletării la maşini de tabletat automate de mare productivitate şi în prese automate. În afară de aceasta în cazul neomogenităţii pulberii şi prezenţei în aceasta, alături de particule mari, a unor particule mici în formă de praf, se produce exfolierea pulberii de presare în buncărul maşinii de tabletat.

Particulele mai mici se strîng în partea inferioară a buncărului, iar cele mai mari *se ridică la suprafaţă* în partea superioară, ceea ce are ca urmare o modificare a greutăţii tabletelor şi schimbarea dozajului la presare. În afară de aceasta, omogenitatea pulberii influenţează regimul termic în forma de presare. Particulele izolate mari de pulbere se încălzesc mai încet decît cele mărunte, ceea ce poate duce la formarea unor mici sufluri şi unei suprafeţe inegale în locurile unde se află aceste particule.

Compoziţia granulometrică are o mare importanţă şi la presarea unor produse din amestecuri colorate, unde efectul de colorare depinde de constanţa compoziţiei granulometrice a particulelor diferit colorate ale pulberii de presare.

Fluiditatea. Prin fluiditate se înţelege fenomenul prin care o masă de pulbere conţinută într-un vas poate fi adusă într-o stare foarte asemănătoare cu a unui lichid, prin circularea unui fluid (gaz sau lichid) de jos în sus. Fluiditatea pulberei de presare este indicele cel mai important, care caracterizează calitatea acesteia.

Fluiditatea pulberelor de presare termoreactive depinde de frecarea internă şi externă şi de asemenea de viteza de solidificare. Frecarea internă care este determinată de viscozitatea materialului la temperatura de presare depinde de calitatea şi tipul liantului, de cantitatea şi de felul agentului de umplutură, de existenţa unor substanţe plastifiante ca şi de umiditatea materialului. Frecarea externă depinde de calitatea suprafeţei formei de presare, de gradul de aderenţă al materialului de presare, de suprafaţă şi de presiunea la care se realizează presarea, configuraţia produsului şi altele.

Viteza procesului de solidificare depinde de natura răşinii, temperatură şi prezenţa unor acceleratori ai condensării.

Modificînd condiţiile procesului de fabricare a răşinilor se pot obţine răşini cu un număr mai mare sau mai mic de molecule liniare sau tridimensionale. Astfel, la uscarea răşi-

Scanned with OKEN Scanner

nilor în vid înaintat la temperatură scăzută (adică în condiţiile care favorizează formarea produşilor iniţiali ai condensării), în răşinile obţinute predomină macromoleculele liniare, ceea ce condiţionează o fluiditate ridicată a pulberelor de presare.

Prezenţa în răşini a fenolului liber, ca şi a crezolilor şi a xilenolului (în afara izomerului 1, 3, 5), favorizează de asemenea o fluiditate ridicată a pulberelor de presare. Răşinile, obţinute pe bază de fenoli cu două grupe funcţionale, posedă de asemenea o fluiditate ridicată.

O influenţă deosebită asupra fluidităţii pulberilor de presare o manifestă substanţa de umplutură, natura ei, forma particulelor şi reacţia ei cu liantul.

Materialele de umplutură minerale, spre deosebire de cele organice, în majoritatea cazurilor nu se impregnează bine cu liantul. Pentru mărirea fluidităţii pulberilor de presare, fabricate cu agenţi de umplutură minerali, în aceste compoziţii de presare se adaugă substanţe care au rolul unor lubrifianţi. Dintre aceste substanţe fac parte acizii graşi carboxilici, cu moleculă mare (saturaţi şi nesaturaţi), de exemplu acidul stearic, oleic şi sărurile lor. Din aceeaşi grupă fac parte şi cerurile care conţin acizi liberi (de exemplu ceara montana), stearina şi alte produse similare insolubile în răşină şi care nu sînt absorbite de către materialul de umplutură.

În prezenţa umidităţii în făina de lemn, fluiditatea pulberii de presare creşte. În procesul de vălţuire al pulberii de presare la temperatură ridicată, umiditatea se transformă în abur, care învăluind particulele de material de umplutură impregnată cu răşină, îndeplineşte rolul unei unsori deosebite. Folosind această proprietate a umidităţii în compoziţiile de presare, uneori se recurge la o uşoară umezire a pulberilor de presare, care au o fluiditate scăzută sau care au pierdut-o datorită unei conservări incorecte. Totuşi, excesul de umiditate în compoziţiile de presare este absolut nedorit, deoarece în acest caz suprafaţa produsului se înrăutăţeşte apreciabil (devine neuniformă, îşi pierde luciul). În afară de aceasta la plastifierea materialului de valţ, excesul de umiditate împiedică adeziunea amestecului de valţ. De aceea este foarte important de a menţine un conţinut optim de umiditate în pulberile de presare.

Umiditatea absorbită din atmosferă, modifică fluiditatea pulberilor de presare. În cazul unei absorbţii prea mari de umiditate atmosferică în timpul conservării, fluiditatea pulberii creşte într-atît, încît prelucrarea ei devine imposibilă.

Scanned with OKEN Scanner

De aceea pulberile de presare trebuie conservate în ambalaje ermetice sau semiermetice, în încăperi cu pereți de piatră, încălzite.

Capacitatea materialului de a curge în cavitatea formei de presare depinde de asemenea și de starea suprafeței formei de presare în care se formează și se solidifică produsul, de aderența materialului pe suprafață. În cazul unei cantități insuficiente de substanțe de ungere în pulberele de presare, și prezenței unor rugozități pe suprafața formei de presare, materialul de presare poate să se lipească de suprafața formei de presare și să o umple în mod defectuos.

O umplere bună a formei de presare depinde într-o măsură considerabilă de viteza de solidificare a pulberii de presare. În cazul prelucrării unor materiale care se solidifică repede, se naște pericolul întăririi materialului înainte ca acesta să umple cavitatea formei de presare.

Cele mai bune pulberi de presare trebuie considerate acelea, la care la început se produce o creștere treptată a viscozității, apoi un proces de solidificare rapid.

Există mai multe metode pentru determinarea fluidității pulberilor de presare.

Cea mai răspîndită este metoda determinării fluidității pulberilor de presare după gradul de deformare a probei (GOST 5689-51) într-o formă de presare specială, reprezentată în fig. 30. Forma de presare reprezintă un con de oțel, care se compune din două jumătăți, prevăzut cu un canal eliptic cu o secțiune care se micșorează treptat. În acest canal proba de pulbere de presare supusă încercării, capătă forma unei baionete (*săgeată*). Conul se introduce într-un înveliș de oțel, prevăzut cu încălzire electrică, un regulator de temperatură, și un termometru de contact.

O probă din materialul supus încercării (între 7 și 10 g), în funcție de tipul materialului, se tabletează, se introduce în forma de presare încălzită la 150 °C și se presează repede la o presiune constantă de 300 kgf/cm^2 timp de 2—3 min. Durata care a trecut din momentul încercării tabletei în formă, pînă la realizarea presiunii date, nu trebuie să treacă de 20 s.

După terminarea menținerii la presiune, conul se scoate din înveliș se demontează și se scoate proba presată.

Fluiditatea pulberei de presare se caracterizează prin lungimea *baionetei* (în mm) obținută ca rezultat al presării probei la temperatură și presiune constantă, în conformitate cu regimul, stabilit pentru o pulbere de presare dată. Lungi-

Scanned with OKEN Scanner

mea baionetei se măsoară pînă la limita materialului bine presat. Rezultatul final al măsurătorii se consideră media a trei determinări.

Conținutul de umiditate și de substanțe volatile. Pulberile de presare trebuie să conțină o anumită cantitate optimă de substanțe volatile și umiditate. În cazul unei cantități mărite de substanțe volatile și umiditate, fluiditatea materialului de presare se mărește prea mult, așa cum s-a arătat anterior. Un conținut insuficient de umiditate în pulberea de presare înrăutățește capacitatea acesteia de a se presa și de a forma tablete, întrucît umiditatea și substanțele volatile, îndeplinesc rolul unui lubrifiant.

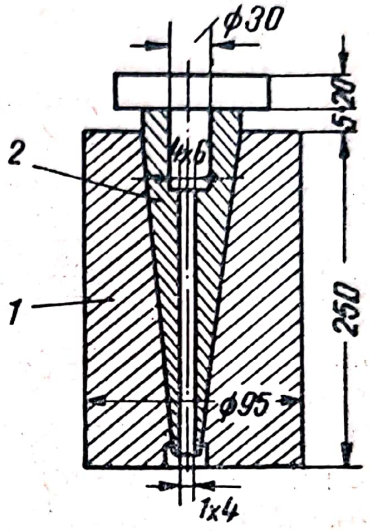


Fig. 30. Formă de presă pentru determinarea fluidității prafurilor de presare: *1* – corp de oțel; *2* – con din oțel demontabil.

Conținutul de substanțe volatile și umiditate se determină în conformitate cu TU MHP 1114-40, I-24, într-o probă de circa 5 g, din diferența de greutate înainte și după uscare în termostat la 103—105 °C timp de 30 min.

Capacitatea de tabletare. Prin capacitatea de tabletare a unei pulberi de presare, se înțelege însușirea acesteia ca fără încălzire, numai sub acțiunea presiunii, aceasta să se facă mai densă și să ia o formă, suficient de stabilă față de acțiunile mecanice din exterior.

Capacitatea de tabletare a unei pulberi de presare depinde de compoziția ei granulometrică, umiditate, existența unsorilor și de natura materialului de umplutură. Acest indice nu este obligator pentru caracterizarea proprietăților tehnologice a tuturor materialelor de presare, deoarece unele dintre ele (o mică parte) se pot prelucra și în formă pulverulentă, adică fără a forma tablete. La fabricarea unor serii de produse, folosirea tabletelor este în general exclusă. În majoritatea cazurilor însă, tabletarea preliminară a materialului are multe avantaje și, în stadiul actual al tehnicii prelucrării materialelor plastice în produse finite (folosirea curenților de înaltă frecvență pentru încălzirea preliminară, folosirea formelor de presare cu mai multe lăcașe, folosirea presării prin turnare etc.), aceste avantaje nu pot fi în nici un caz ignorate.

Avantajele tehnologice ale tabletării preliminare constau în micșorarea de 2—3 ori a volumului specific al materia-

Scanned with OKEN Scanner

lului în comparație cu volumul specific al pulberii de presare, ceea ce permite micșorarea volumul camerelor de încărcare în formele de presare și reducerea prețului de cost al formelor de presare. În afară de aceasta se mărește conductibilitatea termică a materialului de presare în urma îndepărtării aerului și scade consumul de căldură, pentru încălzirea formelor de presare. În cazul tabletării materialului de presare se mărește mult și eficacitatea utilizării formelor de presare cu mai multe lăcașuri.

Tabletarea preliminară se realizează în mașini de tabletare speciale. O dată cu tabletarea se efectuează și dozarea pulberii de presare.

Pulberile de presare, neomogene ca compoziție granulometrică, care conțin mult praf, cele care au o umiditate ridicată și conțin o cantitate redusă de substanțe de ungere, nu se tabletează bine. Tabletele obținute nu sînt rezistente, se sfărîmă ușor la cea mai mică acțiune mecanică și în afară de aceasta sînt de greutăți diferite. Folosirea unor astfel de tablete nu numai că nu îmbunătățește procesul tehnologic, dar duce la o serie întreagă de complicații în procesul de presare și în ultimă instanță chiar la rebutarea produselor.

Capacitatea unui material de presare de a se tableta se determină prin încercări de tabletare a pulberii în mașinile de tabletare existente. În acest caz se stabilește posibilitatea tabletării, densitatea tabletelor și precizia greutății lor. Abaterile de greutate nu trebue să treacă de 1—2%.

Viteza de solidificare. Viteza de solidificare a materialelor de presare termoreactive se măsoară prin timpul (în s) necesar pentru solidificarea unei probe de 1 mm grosime la o temperatură și presiune date. Acest indice are o importanță esențială pentru caracterizarea proprietăților tehnologice ale materialelor de presare.

Cu cît viteza de solidificare este mai ridicată, cu atît durata necesară pentru solidificarea completă a materialului în forma de presare este mai mică, și cu atît mai productiv este procesul de presare și mai ridicat coeficientul de folosire al utilajului.

Se acordă o atenție deosebită măririi vitezei de solidificare a materialelor de presare și în ultimul timp s-au obținut succese mari în această direcție. În prezent, viteza de solidificare a cîtorva pulberi de presare care se presează repede, întrece posibilitățile tehnicii actuale de presare. Astfel, materialele de presare destinate pentru presarea unor produse de dimensiuni mari se supun plastifierii în scopul micșorării

Scanned with OKEN Scanner

vitezei de solidificare, pentru a împiedica posibilitatea solidificării produselor înaintea căpătării formei lor finite.

Viteza de solidificare depinde direct de natura liantului, prezența acceleratorului, temperatura de presare și configurația produsului. Se obțin compoziții care se presează repede folosind în calitate de liant, rășini pe bază de fenol, rezorcină, 1, 3, 5-xilenol, în timp ce rășinile pe bază de crezoli xilenoli și anilină dau naștere unor pulberi de presare care se solidifică încet.

O influență mare asupra vitezei de solidificare o exercită prezența în pulberea de presare a acceleratorilor de solidificare (acizi sau baze).

Pentru rășinile de tip novolac, ca agent de întărire se utilizează hexametilentetramina, la adăugarea căreia are loc nu numai transformarea novolacului în rezol, ci rășina obținută se solidifică repede la temperatura de presare de 180—200 °C. Astfel pulberile de presare de tip novolac K-15-2, K-17-2, K-18-2, și altele se solidifică cu o viteză de 0,8 min la 1 mm grosime, în timp ce pentru solidificarea pulberelor de presare rezolice, K-211-2, K-211-3, K-211-34 și altele sînt necesare 1,5—2,5 min, pentru 1 mm grosime.

Viteza de solidificare depinde de asemenea și de temperatura formei de presare și structura produsului. Ea poate fi întrucîtva mărită prin ridicarea temperaturii de presare, ceea ce se recomandă pentru cîteva tipuri de materiale de presare. Însă temperatura poate fi ridicată numai pînă la anumite valori, limitate la începutul distrugerii materialului de umplutură și a rășinii. Pentru pulberile de presare cu material de umplere din lemn se consideră ca temperatură critică, 190—220 °C.

Metodele de determinare a vitezei de solidificare în practică se impart după *aspectul exterior, prin fierbere în apă,* cu ajutorul *cifrei de brom* (metoda G. S. Petrov) și cu ajutorul *plastomerului* de tip I. F. Kanaveț.

Determinarea vitezei de solidificare după aspectul exterior se efectuează pe discuri cu diametrul de 100 mm, și grosimea de $5\pm0{,}2$ mm la temperatura și presiunea specifică stabilită pentru fiecare tip de pulbere de presare. Modificînd durata menținerii în forma de presare, începînd de la 1 min (cu intervale de 1 min) se notează durata de menținere cea mai mică, necesară pentru obținerea unui disc, a cărui suprafață să corespundă cu cea a modelului stabilit. Viteza de solidificare se exprimă în secunde pentru 1 mm de grosime a probei.

Scanned with OKEN Scanner

În unele uzine, pentru determinarea vitezei de solidificare se folosește în calitate de model, un produs din industrie, soclul unei lămpi de radio. Metoda determinării cu ajutorul *soclului* este analogă cu cea descrisă anterior.

Se utilizează de asemenea metoda determinării vitezei de solidificare prin fierbere în apă timp de 60 min a unor probe sau produse standard, presate din pulbere la un regim reglementar. După fierberea în apă, pe produs sau pe probă trebuie să nu fie vizibile cu ochiul liberi sufluri, fisuri sau scorojiri apreciabile.

Metoda determinării vitezei de solidificare după *aspectul exterior* este cea mai răspîndită în industrie, deoarece aspectul exterior al suprafeței produsului este indicele principal de calitate pentru majoritatea covîrșitoare a produselor presate.

După metoda lui G. S. Petrov, rășina supusă solidificării sau pulberea de presare se tratează la 80—85 °C cu un exces de soluție de NaOH 10%. În acest caz toate produsele cu greutate moleculară mică, fenolul, alcooli fenolici ca și derivații metilolici ai dioxidifenilmetanului se dizolvă. Soluția se filtrează de precipitat, se acidulează cu acid chlorhidiric și rășinile insolubile în apă care precipită în acest fel se separă prin filtrare. Precipitatul de rășină se spală cu apă și într-un anumit volum de ape de spălare se determină cifra de brom cu ajutorul metodei bromură-bromat.

Cifra de brom a extrasului alcalin din rășina în curs de solidificare, se raportează la rășina inițială. Curba variației cifrei de brom reflectă mersul solidificării.

La determinarea vitezei de solidificare cu *plastomerul* de tip I. F. Kanaveț se pornește de la principiul că indicele cel mai caracteristic al solidificării pulberii de presare în diferite faze ale procesului, este coeficientul frecării interne (viscozitatea).

În plastomerul lui Kanaveț se măsoară în timpul procesului de solidificare valorile forței de rezistență la forfecare la un gradient dat al vitezei de alunecare (curgere) a materialului, la o temperatură și presiune date, adică în condiții analoge cu condițiile de presare a produselor. Variația forței de rezistență la forfecare în timp, caracterizează cinetica reacției de solidificare.

O trăsătură distinctivă a acestei metode în comparație cu alte metode cunoscute și descrise, constă în faptul că într-o singură experiență se determină fluiditatea și viteza de solidificare a materialului de presare. Acești indici se exprimă

Scanned with OKEN Scanner

în unități fizice și de aceea sînt comparabili pentru diferite clase de materiale de presare și diverse regimuri de prelucrare.

Plastomerul se prezintă sub forma unei forme de presare rotative (fig. 31), care se compune din doi cilindri coaxiali ; spațiul dintre ei se umple sub presiune cu material supus încercării.

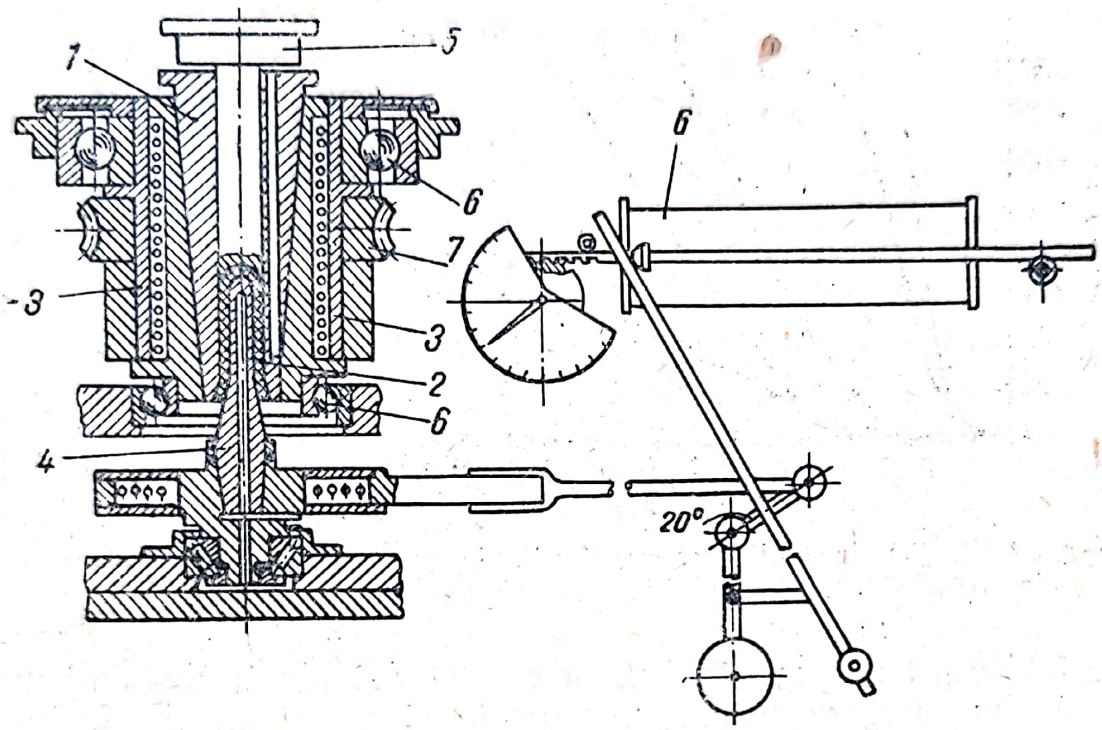


Fig. 31. Dispozitiv de măsurare a plasticității :
1 — formă de presă ; *2* — proba supusă încercării ; *3* — încălzirea ; *4* — pivot pentru formare ; *5* — poanson ; *6* — lagăre ; *7* — roată dințată ; *8* — dispozitiv de înregistrare.

În forma de presare are loc formarea unei probe cilindrice, care la un capăt se termină cu o emisferă (în fig. 31 partea haşurată încrucișat).

Presiunea la formarea materialului și la desfacerea formei de presare se realizează hidraulic cu ajutorul unui lichid care provine din rețea sau care este pompat cu ajutorul unei pompe speciale. Încălzirea formei de presare este electrică, temperatura se măsoară cu un termocuplu, iar constanța ei se asigură cu ajutorul unui regulator de temperatură.

Suprafața interioară a probei încercate se formează cu ajutorul pivotului *4*, care se reazimă pe un sistem de rulmenți, formînd un *reazim fără frecare*. Partea exterioară a formei de presare este pusă în mișcare de un electromotor prin intermediul unui reductor. Pe suprafața utilă a formei de presare sînt practicate rizuri, care exclud posibilitatea alunecării materialului pe pereți și datorită cărui fapt se realizează o for-

Scanned with OKEN Scanner

fecare în straturile de material. Experiențele se efectuează la un gradient constant al vitezei de alunecare $2 \cdot 10^{-3}$ cm/s, și o presiune de 300—350 kgf/cm^2.

Măsurarea forței de rezistență la forfecare în material se realizează cu ajutorul unui pendul. Indicațiile aparatului se pot înregistra automat într-o diagramă (în axa ordonatelor, poise, iar în axa abciselor, durata experienței în min). În funcție de sarcina legată de pendul, variază limitele măsurătorilor.

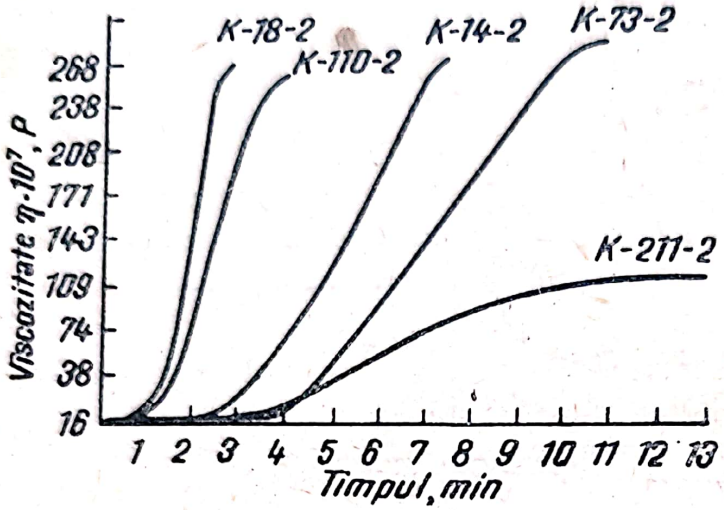


Fig. 32. Cinetica de solidificare a prafurilor de presare la 170 °C și presiunea specifică de 300 kgf/cm^2.

Încercările în plastomer se efectuează în felul următor. În forma de presare încălzită (pentru fenoplaste, temperatura este deobicei 170 °C) se încarcă o probă de material de presare sau tablete, se conectează electromotorul care pune în mișcare forma de presare și cu ajutorul presiunii hidraulice se formează materialul. Concomitent, pe tambur se înregistrează grafic variația viscozității în timp (fig. 32). Fluiditatea materialului de presare se caracterizează prin sectorul inițial al acestei curbe.

Imediat după formarea probei, materialul este încă insuficient încălzit și viscozitatea lui este ridicată. Pe măsura încălzirii, viscozitatea materialului scade, apoi începe să crească pe măsura solidificării. În funcție de tipul materialului de presare, sectorul inițial al curbei are lungime mai mare sau mai mică, fiind așezat mai sus sau mai jos. Valoarea viscozității la nivelul cel mai scăzut al curbei caracterizează viscozitatea inițială sau fluiditatea materialului la temperatura dată. Viscozitatea inițială depinde atît de temperatură, cît și de alți factori (conținutul de substanțe volatile etc.). Această caracteristică permite să se stabilească regimul tehnologic corect pentru prelucrarea materialelor de presare.

De exemplu, unele produse nu se formează bine, dacă viscozitatea inițială este egală cu $17 \cdot 10^6$ P, și se formează deosebit de bine la o viscozitate inițială a materialului de presare de ordinul $8 \cdot 10^7$—$13 \cdot 10^7$ P.

Scanned with OKEN Scanner

Mersul procesului de solidificare poate fi urmărit cu ajutorul plastomerului Kanavet, observînd creșterea viscozității în timp.

Dacă se determină variația proprietăților produsului după alura curbei de solidificare se constată că pe măsura creșterii viscozității în timp, duritatea materialului crește, și se micșorează cantitatea de substanță care se poate extrage cu acetonă ca și cifra de brom, determinată după metoda lui G. S. Petrov.

Pentru scopuri industriale practice, o caracteristică suficientă a materialelor de presare, este timpul necesar (de la începutul experienței) pentru obținerea unei viscozități de $2 \cdot 10^9$ P, la o grosime a probei de 3 mm. Obținînd această valoare a viscozității, cantitatea de substanțe care se pot extrage cu acetonă, cifra de brom ca și duritatea sînt aceleași ca și la obiectele complet solidificate livrate de uzină. În cazul presării produselor a căror grosime diferă de grosimea probei supusă încercării în plastomer, durata optimă de menținere se poate calcula cu ajutorul formulelor :

la grosimea $>$ 3 mm

$$t = 0{,}8\, t_{plast} \frac{h_x}{3}$$

la grosimea $<$ 3 mm

$$t = t_{plast} \frac{h_x}{3}$$

unde

t este durata de menținere optimă ;

t_{plast} — durata de solidificare a materialului de presare în conformitate cu măsurătorile în plastomer, min ;

h_x — grosimea produsului, mm.

Contracția. Contracție se numește micșorarea dimensiunilor produsului după scoaterea lui din forma de presare, în care a avut loc presarea.

Valoarea contracției depinde de proprietățile fizico-chimice, cantitatea și natura materialului de umplutură, de proprietățile rășinii folosite ca liant, de regimul de temperatură aplicat la fabricarea produsului, de conținutul de umiditate din materialul supus presării etc.

Contracția pulberelor de presare termoreactive depinde în cea mai mare parte de procesele chimice, care se desfășoară în cazul policondensării rășinii termoreactive sau la împreunarea catenelor liniare de novolac, în procesul de solidificare a

Scanned with OKEN Scanner

acestuia sub acțiunea hexametilen-tetraminei. Dacă în obiect există produse nesolidificate, procesul de contracție se poate continua, și prin urmare există posibilitatea unei distribuții neuniforme a tensiunilor interne, ceea ce în cazul unei configurații complicate a obiectului duce nu numai la micșorarea dimensiunilor sale, ci și la deformarea lui (scorojire).

Contracția depinde de asemenea și de cantitatea și de natura materialului de umplutură. S-a stabilit că liantul în stare pură are o contracție mai mare decît compoziția supusă presării. Acest lucru reiese din faptul că pulberea de presare, care conține 50% material de umplutură, are o contracție de 1%, iar la mărirea conținutului de material de umplutură pînă la 65%, contracția scade pînă la 0,6%. Folosind materiale de umplutură minerale se pot obține materiale de presare cu contracțiile cele mai scăzute. Astfel, materialele de presare care conțin în calitate de materiale de umplutură azbest, au contracția cea mai mică, iar în cazul folosirii făinii de lemn, contracția este maximă. O asemenea influență a cantității și naturii materialului de umplutură, asupra valorii contracției se poate explica nu numai prin modificarea raportului între materialele capabile de a da contracție (liantul) și cele care nu dau contracție (materiale de umplutură), dar și prin formarea în compoziția rețelei spațiale a unei forțe de sens contrar celor care apar în cazul fenomenelor de contracție. Acest lucru este confirmat și de faptul că la utilizarea unor materiale de umplutură minerale solide mai dure, valoarea contracției compoziției de presare scade pînă la o valoare minimă.

Regimul termic de prelucrare a materialului de presare în procesul de presare produce și el o influență apreciabilă asupra contracției și deformării produsului (scorojirii) legată de aceasta.

În cazul unei încălziri neuniforme a formei de presare și a unei temperaturi de presare relativ scăzute, pentru o pulbere de presare anumită, se creează condiții pentru desfășurarea în continuare a procesului de solidificare a materialului. Modificările structurii materialului legate de aceasta vor da naștere unor fenomene de contracție neuniforme, care în ultimă instanță duc la deformarea produsului. Tocmai de aceea, materialele de presare cu viteze de solidificare scăzute au de obicei o contracție și o tendință de deformare a produsului mai mare, decît materialele de presare care se solidifică repede. Plecînd de la aceste considerente, se constată că cea mai bună metodă pentru obținerea unui produs cu o contracție și deformare minimă, este solidificarea completă a produsului sub

Scanned with OKEN Scanner

presiune în forma de presare la temperaturile recomandate pentru calitatea respectivă, cu o răcire ulterioară a produsului chiar în forma de presare. Pe baza unor lucrări experimentale s-a stabilit că materialul de presare fenolic cu umplutură din făină de lemn presat, fără răcire în forma de presare, dă o contracție de 0,8—1 % și presat cu răcire dă o contracție de 0,6%.

Contracția depinde de asemenea de conținutul de umiditate din materialul supus presării (introdusă în material cu umplutura), în cazul metodei uscate de fabricare a materialelor de presare sau cu liantul în cazul fabricării prin metoda cu emulsie apoasă. În afară de aceasta umiditatea se introduce și pe seama separării de apă la solidificarea rășinilor rezolice și de asemenea se absoarbe de către materialul de presare datorită higroscopicității sale și la o etanșare insuficientă în timpul transportului și depozitării. Astfel, o pulbere de presare are o contracție normală de 0,9 % ; după menținerea într-o atmosferă umedă a prezentat o contracție de 1,1%, și după uscare de 0,75 %.

Capacitatea pulberilor de presare schimbă valoarea contracției datorită higroscopicității ; încălzirea preliminară a materialului înaintea presării (folosită în tehnică) are drept scop ca pe lîngă rezolvarea altor probleme tehnologice să contribuie și la eliminarea unei cantități maxime de umiditate liberă din pulberea de presare. Valoarea contracției are importanță mare pentru procesul tehnologic de fabricare a produsului. Cerințele crescînde care se pun calității produselor din materiale plastice se extind și asupra stabilității dimensiunilor produselor în diferite condiții de exploatare. În prezent multe produse din materiale plastice termoreactive, au toleranță după clasele de precizie trei, patru și uneori chiar doi. Menținerea unor toleranțe atît de strînse este posibilă numai în cazul unui calcul corect al formelor de presare, la baza căruia se află valoarea exactă a contracțiilor materialelor și prin folosirea unor materiale de presare care dau o contracție mică.

I. F. Kanaveț și K. P. Sedova, au studiat în special fenomenul contracției materialelor de presare și au ajuns la următoarele concluzii :

1. Calculul toleranțelor la contracție în cazul proiectării formelor de presare trebuie efectuat cu luarea în considerare a temperaturii de presare, a coeficienților de dilatare liniară, a materialelor de presare și a materialului formei de presare, precum și a contracției datorită pierderii de substanțe volatile conținute în materialul supus presării.

Scanned with OKEN Scanner

2. Valoarea contracției depinde de tipul pulberei de presare, deoarece fiecare material se caracterizează printr-un coeficient finit de dilatare termică și de umiditate în stare uscată la aer. Contracția nu depinde practic de presiunea din timpul presării și de durata menținerii.

3. Forma geometrică a produselor nu influențează practic valoarea contracției [1]).

În practică se deosebește contracția reală și cea determinată prin calcul.

Contracția reală se consideră contracția adevărată a materialului de presare care se exprimă ca raportul procentual al diferenței între dimensiunile formei de presare la temperatura de presare, și ale produsului la temperatura camerei, față de dimensiunea produsului la temperatura camerei :

$$Y_{real} = \frac{a-b}{b} 100$$

unde a este dimensiunea formei de presare la temperatura de presare și b — dimensiunea produsului la temperatura camerei.

Contracția de calcul se consideră raportul procentual al diferenței între dimensiunile formei de presare și ale produsului finit, față de dimensiunile produsului la temperatura camerei.

Contracția de calcul se determină cu ajutorul formulei :

$$Y_{calc} = \frac{c-b}{b} 100$$

unde c este dimensiunea formei de presare la temperatura camerei, iar b — dimensiunea produsului la temperatura camerei.

Contracția de calcul are un interes practic, pentru determinarea căreia se compară la temperatura camerei dimensiunile unei probe etalon, cu dimensiunile formei de presare. Rezultatul obținut în acest caz poate să nu coincidă cu contracția de calcul a unui produs anumit.

Ca etalon pentru determinarea contracției de calcul se folosește un disc de $100 \pm 0{,}3$ mm și de grosimea $2 \pm 0{,}2$ mm bine presat, (fără scorojiri) sau un cub cu muchia de $25 \pm 0{,}2$ mm.

---

[1]) Trebuie adăugat însă că forma geometrică sau configurația produselor cu toate că nu influențează valoarea absolută a contracției are o influență apreciabilă asupra deformării produselor fiind o urmare a fenomenelor de contracție care se desfășoară în produs — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

Materialul de presare supus încercării se presează la regimul stabilit pentru aceasta. Mai jos se dau regimurile aproximative :

	Pulberi de presare de tip novolac	Pulberi de presare de tip rezolic
Temperatura de presare, °C		
fără încălzire preliminară	165±5	150±5
cu încălzire timp de 6 min la 180±5 °C	185±5	—
Menținerea, min		
fără încălzire preliminară	5	6
cu încălzire timp de 6 min la 180±5 °C	3	—

Pentru materialele de presare care nu sînt indicate în tabelă, regimul presării discurilor etalon se stabilește în conformitate cu regulamentele tehnologice.

Probele etalon se presează din tablete (executate în prealabil în aceleași forme sau forme de presare analoge la o presiune specifică de 250—350 kgf/cm², în forme de presare de tipul cu piston (fig. 33). Toate măsurătorile se efectuează la temperatura camerei cu o precizie pînă la 0,02 mm, nu mai devreme de 16 h și nu mai tîrziu de 24 h din momentul presării discului etalon. O importanță deosebită se acordă stării formei de presare. Măsurătorile de control ale diametrului și ale ovalității formei de presare se efectuează cel mai devreme după 10 zile.

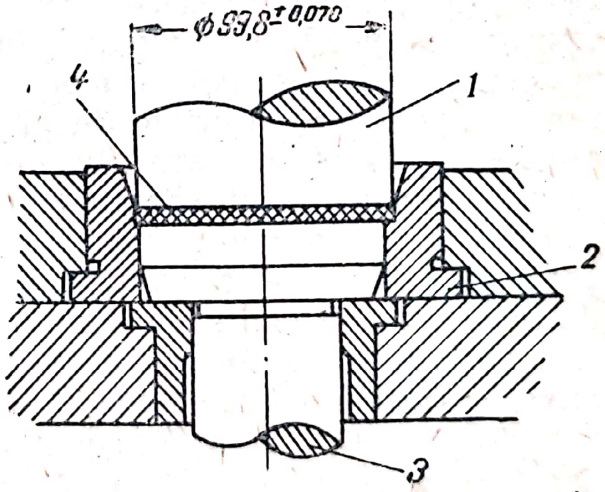


Fig. 33. Formă de presă pentru presarea pieselor în formă de disc :
1 — poanson ; 2 — matriță ; 3 — dispozitiv de împingere ; 4 — piesa care se supune încercării.

La determinarea contracției cu ajutorul unui cub, cubul fierbinte extras din forma de presare se așază numaidecît sub cuțitul indicatorului, se notează înregistrarea acestuia, și se lasă cubul în această poziție timp de 30 min. Acul indicatorului se stabilește în centrul muchiei cubului. După trecerea unei durate de 30 min, se notează a doua înregistrare a indicatorului și se măsoară cu ajutorul micrometrului dimensiunile probei în sensul determinării contracției.

Contracția se calculează cu ajutorul formulei :

$$Y = \frac{a}{a+b} 100$$

unde a reprezintă micșorarea dimensiunii după 30 min, (după indicator) și b — dimensiunea probei după răcire sub indicator.

Temperatura de presare. Temperatura optimă de presare se consideră acea temperatură la care pentru obținerea unor probe, care să corespundă condițiilor tehnice, se cere o menținere minimală.

Temperatura optimă diferă pentru diferitele tipuri de pulberi de presare. Ea depinde de proprietățile tehnologice ale materialului, de felul pregătirii sale, de configurația produsului și de cerințele tehnice impuse acestuia. Astfel, materialele care posedă o fluiditate ridicată pot fi presate la o temperatură mult mai ridicată, în timp ce materialele cu fluiditate scăzută, trebuie pe cît posibil presate la temperaturi mai scăzute, pentru ca solidificarea materialului să decurgă mai încet și acesta să poată să umple bine forma de presare.

Materialele care conțin substanțe de umplutură organice nu se pot presa la temperaturi ridicate, deoarece este posibilă descompunerea materialului de umplutură, și ca urmare scăderea indicilor fizico-mecanici, ca și înrăutățirea aspectului exterior al produsului. Pentru materialele care au umpluturi minerale, acest pericol este pînă în anumite limite exclus. De aceea, astfel de materiale de presare pot fi presate la temperaturi mai ridicate, care să nu întreacă însă temperatura la care se produce distrugerea rășinii. În practică acest avantaj poate fi folosit numai în cazuri rare, deoarece la ridicarea temperaturii, procesul de solidificare a materialului se accelerează și întrucît materialele de presare cu umplutură minerală, au o fluiditate relativ scăzută, apare pericolul umplerii incomplete a formei cu material.

Nu există o metodă specială pentru stabilirea unei temperaturi optime de presare.

Temperatura optimă de presare se stabilește pe cale experimentală, adică prin presarea unor discuri sau bare, standardizate la diferite temperaturi la intervale de 10—15 °C. În acest caz ceilalți factori (presiunea specifică, fluiditatea, regimul de încălzire), trebuie să rămînă constanți. În ultimul timp, a apărut posibilitatea determinării regimului de temperatură al presării cu ajutorul plastomerului lui I. F. Kanaveț.

Presarea foilor din pulberi de tip novolac (care se în-

Scanned with OKEN Scanner

tăresc cu ajutorul hexametilentetraminei) se face după o încălzire avansată (180±10 °C), la 220 °C pentru piesele cu pereți subțiri, iar pentru celelalte la 180±5 °C; în cazul presării directe, fără preîncălzire, temperatura de presare nu trece de 165±5 °C.

ANALIZA CHIMICĂ A RĂȘINILOR FENOL-ALDEHIDICE, A PRAFURILOR DE PRESARE ȘI A OBIECTELOR PRESATE

Analiza rășinilor fenol-formaldehidice. *Determinarea fenolului (crezolului) liber și a formaldehidei* [1]. Metoda se bazează pe antrenarea fenolului liber și a formaldehidei din rășină cu ajutorul vaporilor de apă. În distilat, fenolul se determină prin bromurare. Prin tratarea fenolului cu o soluție de bromură-bromat, se obține tribromfenolul, iar excesul de brom trece sub acțiunea iodurii de potasiu, în bromură de potasiu, iar iodul degajat se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n.

Reacțiile decurg după ecuațiile:

$$5\,KBr + KBrO_3 + 6\,HCl \rightarrow 3Br_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O$$
$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr$$
$$C_6H_2Br_3OH + Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OBr + HBr$$
$$C_6H_2Br_3OBr + 2KJ \rightarrow C_6H_2Br_3OK + KBr + J_2$$
$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

Determinarea formaldehidei se bazează pe oxidarea formaldehidei în mediu alcalin, cu tetraiodmercuratul de potasiu $K_2(HgJ_4)$ (reactivul lui Nessler).

Reacția se desfășoară conform ecuației:

$$HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + K_2[HgJ_4] + 3KOH \rightarrow HCOOK + 4KJ + Hg + 2H_2O$$

Mercurul care se separă după acidulare se dizolvă într-o soluție de iod, iar excesul de iod se titrează cu tiosulfat de sodiu.

Determinarea fenolului liber. Se cîntăresc 2 g de rășină cu o precizie de 0,0002 g într-o capsulă sau pe sticla de ceas și se introduc într-un balon cu fund rotund și cu gît lung, cu capacitatea de 1 000 ml. Proba de rășină se dizolvă în 20—25 ml

---

[1]) Determinarea fenolului liber din piesele formate se execută în R.P.R. după STAS 5798-58. În același STAS, în afara modului de lucru pentru efectuarea determinării sînt date și prescripții asupra utilizării acestor rășini în contact cu anumite produse alimentare, farmaceutice și cosmetice — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

alcool etilic sau metilic și se adaugă 200 ml apă. Emulsia obținută se antrenează cu vapori de apă într-un balon cotat de 1 000 ml, pînă cînd nu se mai formează tulburare de apă de brom. Volumul condensatului se aduce la semn cu apă distilată și se agită cu grijă.

Într-un balon de 250 ml cu dop rodat se introduc cu pipeta 25 ml de distilat, 40 ml soluție 0,1 n de bromură-bromat și 5 ml acid clorhidric cu greutate specifică 1,19. Balonul se agită cu atenție și se lasă în repaus timp de 5 min la temperatura camerei ; se adaugă apoi 15 ml dintr-o soluție de iodură de potasiu 10 %, se agită și după 15—20 min se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n adăugînd către sfîrșitul titrării amidon în calitate de indicator.

În paralel, se efectuează o probă oarbă, în care în locul celor 25 de ml din soluția de analizat se introduc 25 ml apă distilată.

Pentru prepararea soluției de bromură-bromat, se dizolvă 2,784 g bromat de potasiu și 10 g bromură de potasiu, în 1 000 ml apă.

Conținutul de fenol (sau crezol) în rășină, în % se calculează cu ajutorul formulei :

$$x = \frac{(a-b)\,m \cdot F \cdot 1\,000}{25\,g}\,100$$

unde :

a este cantitatea de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n consumată pentru titrare în proba oarbă, ml ;
b — cantitatea de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n consumată pentru titrarea soluției de analizat, ml ;
m — cantitatea de fenol (crezol) în g, care corespunde unui ml de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n (0,001567 pentru fenol și 0,00181 pentru crezol) ;
F — factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 n ;
g — greutatea rășinii, g.

Determinarea formaldehidei libere. Conținutul de formaldehidă se determină în același distilat în care s-a determinat fenolul.

Într-un balon conic de 250 ml cu dop rodat se introduc cu pipeta 25 ml distilat, 10 ml reactiv Nessler, 25 ml soluție de hidroxid de sodiu 50 % și se agită timp de 5 min. După separarea mercurului (lichidul capătă o culoare cenușie închisă),

Scanned with OKEN Scanner

conținutul balonului se acidulează cu 50 ml soluție de acid clorhidric 10 % și, fără a lăsa ca amestecul să se răcească, se adaugă 20 ml dintr-o soluție de iod 0,1 n. Se agită pînă la dizolvarea completă a mercurului și excesul de iod se titrează cu o soluție de tiosulfat 0,1 n adăugînd spre sfîrșitul titrării amidon în calitate de indicator.

În paralel se face și o probă oarbă unde în locul soluției de analizat se iau 25 ml apă distilată.

Pentru prepararea reactivului Nessler se dizolvă 25 g mercur, 25 g iod, și 55 g iodură de potasiu în 100 ml apă distilată ; amestecul se agită pînă la dispariția colorației (se admite o colorație slab gălbuie), apoi soluția se filtrează într-un balon cotat de 500 ml, unde volumul se aduce la semn cu apă distilată. Soluția trebuie ținută într-o sticlă brună la loc întunecos.

Soluția de iod se prepară prin dizolvarea consecutivă a 25 g iodură de potasiu și 12,7 g iod purificat prin sublimare în 100 ml apă distilată, după care soluția se diluează pînă la 1 000 ml.

Conținutul de formaldehidă liberă, în % se calculează cu ajutorul formulei :

$$x = \frac{(a-b)\,F \cdot 0{,}0015 \cdot 1\,000}{25\,g} \cdot 100$$

unde :

a este cantitatea de soluție de tiosulfat 0,1 n consumată pentru titrare în probă oarbă, ml ;

b — cantitatea de soluție de tiosulfat 0,1 n consumată pentru titrarea soluției de analizat, ml ;

F — factorul soluției de tiosulfat 0,1 n ;

0,0015 reprezintă cantitatea de formaldehidă exprimată în g, care corespunde unui ml de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n ;

g — greutatea rășinii g.

Determinarea grupelor metilolice. Metoda se bazează pe reacția grupelor metilolice ale rășinii cu fenolul (crezol) în prezența unui catalizator acid. Apa obținută se titrează imediat cu reactivul lui Fischer.

Reacțiile care au loc se exprimă prin ecuația :

$$RCH_2OH + C_6H_5OH \rightarrow RCH_2C_6H_4OH + H_2O$$

$$2H_2O + SO_2 + J_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HJ$$

Într-un balon de 100 ml cu dop rodat se cîntăresc (prin diferență) 0,3—0,5 g rășină fin măcinată, se adaugă 10 ml re-

Scanned with OKEN Scanner

activ A (vezi mai jos), se închide balonul etanș și se introduce în termostat la 90 °C. După 60 min balonul se scoate din termostat și după răcire se adaugă 2 ml de piridină anhidră (se spală pereții aburiți ai balonului). După o nouă perioadă de răcire apa care se elimină se titrează cu ajutorul soluției Fischer. În paralel se face și o probă oarbă.

Pentru determinarea umidității rășinii, într-un balon de 100 ml se introduc 10 ml piridină anhidră (sau alcool metilic) și se titrează cu reactivul Fischer. Apoi în balon se cîntărește (prin diferență) o probă de rășină fin măcinată și după dizolvarea conținutului balonului se titrează din nou cu reactivul Fischer.

Reactivul A se prepară dizolvînd în 100 ml benzen, 500 g *m*-crezol și 15 g monohidrat al acidului *p*-toluensulfonic. Amestecul se supune distilării azeotrope pentru îndepărtarea apei. Cînd în vasul de captare nu se mai obține apă, se distilă benzenul încălzind soluția la 150 °C. Reziduul de culoare închisă din balon se pune într-un pahar cu dop rodat.

Pentru obținerea piridinei anhidre, se amestecă 1 000 ml piridină cu 250 ml benzen. Apa se distilă sub formă de amestec azeotrop, iar cu fracțiunea care distilă pînă la 105 °C se îndepărtează și benzenul. Umiditatea piridinei rămase în balon nu trece de cîteva sutimi de procent.

Alcoolul metilic anhidru se obține încălzind alcool metilic tehnic într-un balon cu refrigerent ascendent, timp de 6 h cu pilitură de magneziu (aproximativ 5 g/l) după care se distilă.

Conținutul de grupe metilolice (în %) se calculează cu formula :

$$x = \frac{100\left(a - b - \frac{c \cdot g}{g_1}\right) F \cdot 172{,}3}{g} - x_1$$

unde :

a este cantitatea de soluție Fischer consumată pentru titrarea soluției de analizat, ml ;

b — cantitatea de soluție Fischer consumată pentru titrare în proba oarbă, ml ;

c — cantitatea de soluție Fischer consumată pentru determinarea umidității rășinii, ml ;

g — greutatea probei de rășină luată pentru determinarea grupelor metilolice, g ;

g_1 — greutatea rășinii luată pentru determinarea umidității, g ;

Scanned with OKEN Scanner

F este coeficientul de corecție pentru soluția Fischer mg apă la 1 ml soluție Fischer ;
x_1 — conținutul de formaldehidă liberă, % ;
172,3 — cantitatea de grupe metilolice (în g), care corespund unui ml de soluție Fischer.

Determinarea cifrei de brom după metoda lui G. S. Petrov. Se numește cifră de brom, cantitatea de brom care se adiționează la produsele cu greutate moleculară mică solubile în apă, conținute în 100 g rășină.

Metoda constă în dizolvarea rășinii cercetate într-o soluție apoasă de hidroxid, precipitarea ei cu o soluție de acid și determinarea cantității de brom adiționată la produsele cu greutatea moleculară mică, existente în filtrat.

O probă de rășină sau de pulbere de presare (0,2—0,3 g) se tratează cu 20 ml soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu 10% la rece, timp de 24 h, după care soluția se neutralizează cu o soluție de acid clorhidric 7% pînă la reacție slab acidă. Precipitatul format se filtrează și se spală de cîteva ori cu apă. Filtratul și apele de spălare se colectează într-un balon conic de 250 ml cu dop rodat. Soluției obținute i se adaugă 25 ml soluție de bromură-bromat și 5 ml acid clorhidric cu greutatea specifică 1,19 gf/cm^3 ; amestecul se agită și se lasă în repaus timp de 15 min, după care se adaugă 10 ml soluție de iodură de potasiu 10% și 50 ml apă distilată. După 5 min se titrează iodul degajat cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n.

În paralel se face și o probă oarbă. Soluția de bromură-bromat se prepară după cum s-a arătat mai sus.

Calculul se efectuează cu formula :

$$x = \frac{(a-b)\cdot 0{,}007992F}{g}\cdot 10 ,$$

unde :

x este cifra de brom care se adiționează la 100 g rășină, în g ;
a — cantitatea de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n consumată pentru titrare în proba oarbă, ml ;
b — cantitatea de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n, consumată pentru titrarea soluției de analizat, ml ;
F — factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 n ;
0,007992 — cantitatea de brom care corespunde unui ml de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n, g ;
g — greutatea probei, g.

Scanned with OKEN Scanner

Analiza pulberilor de presare fenol-aldehidice. Analiza pulberilor de presare constă în determinarea conținutului de hexametilentetramină, de fenol liber, de apă, a cantității de rășină și material de umplutură.

Determinarea hexametilentetraminei. Determinarea hexametilentetraminei se bazează pe formarea tetraiodurii $C_6H_{12}J_4$, un produs cristalin de culoare castanie, insolubil în apă și eter, dar ușor solubil în cloroform și acetonă și puțin solubil în alcool. Reacția hexametilentetraminei cu iodul în soluție de iodură de potasiu este foarte sensibilă ; se poate determina o cantitate pînă la 0,3 mg/l hexametilentetramină.

Tetraiodura, insolubilă în iod poate trece într-o formă solubilă în apă prin adăugarea unei cantități de 3—7 ori mai mare de iodură de potasiu și de aceea pentru a evita dizolvarea precipitatului de tetraiodură a urotropinei, conținutul de iodură de potasiu în soluția de iod 0,1 n nu trebuie să treacă de 18 g/l pentru fiecare 12,7 g iod. O mare importanță o are de asemenea raportul între cantitatea de hexametilentetramină și iod. Cantitatea de iod trebuie să fie de 1,8—2,3 mai mare decît cea teoretică.

O probă de pulbere de presare de aproximativ 1 g se extrage cu o cantitate de aproximativ 50 de ori mai mare de apă distilată fierbinte ; balonul se introduce în termostat și se menține timp de 1 h la 60—70 °C. Soluția se filtrează apoi într-un balon cotat de 50 ml se aduce volumul soluției la semn cu apă distilată și se amestecă bine ; 5 ml din soluția obținută se introduc într-un balon conic cu dop rodat și dintr-o biuretă cu dop de sticlă se picură timp de 3 min, 30 ml soluție de iod 0,1 n, în care timp se agită continuu. Adăugarea soluției de iod în picături și agitarea continuă sînt necesare în scopul evitării adsorbției de iod pe suprafața precipitatului de tetraiodură de urotropină format.

După adăugarea întregii cantități de soluție de iod, soluția se filtrează imediat prin vată într-un balon cotat de 50 ml, se spală precipitatul de două ori cu apă distilată (cîte 5 ml pentru fiecare spălare) și se aduce volumul soluției la semn cu apă distilată. Din soluția obținută se scot cu pipeta 25 ml într-un balon conic cu dop rodat de 100 ml și excesul de iod care nu reacționează cu hexametilentetramină, se titrează cu o soluție de tiosulfat 0,1 n în prezență de amidon. În paralel se face o probă oarbă.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul procentual de hexametilentetramină, în pulberea de presare se calculează cu formula :

$$x = \frac{(a-b)\,F \cdot 2 \cdot 0{,}0035 \cdot 10}{c} \cdot 100$$

unde :

a este cantitatea de soluție de tiosulfat 0,1 n consumată pentru titrare în proba oarbă, ml ;
b — cantitatea de soluție de tiosulfat 0,1 n, consumată pentru titrarea soluției de analizat, ml ;
0,0035 — numărul de g de hexametilentetramină care corespund unui ml de soluție de tiosulfat 0,1 n ;
g — greutatea probei, g ;
F — factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 n.

Determinarea fenolului liber. Restul de pulbere de presare, după extragerea hexametilentetraminei, se usucă la 70 °C. O probă de 5—10 g se amestecă cu 50 ml alcool etilic, se adaugă 50 ml apă distilată și se supune antrenării cu vapori de apă într-un balon cotat, pînă cînd distilatul nu se mai tulbură în prezența apei de brom. Apoi se adaugă apă distilată pînă la semn și se amestecă. Cantitatea de fenol în distilat se determină după metoda Koppeschaar.

Determinarea apei [1]). Conținutul de apă se determină după metoda Dean și Stark.

Determinarea rășinii și a materialului de umplutură. Rășina se extrage cu acetonă, iar materialul de umplutură rămas se usucă pînă la greutate constantă. Diferența între greutatea probei și greutatea materialului de umplutură reprezintă cantitatea de rășină în pulberea de presare.

Analiza rășinilor anilinice și a pulberilor de presare. *Determinarea anilinei libere, a fenolului și a formaldehidei.* Fenolul liber și formaldehida se separă din rășină sau din pulberea de presare prin antrenare cu vapori de apă din mediu acid, iar anilina prin antrenare consecutivă cu vapori de apă din mediu alcalin. În condensatul obținut din mediul acid, fenolul și formaldehida se determină după cum s-a arătat anterior.

---

[1]) Determinarea materiilor volatile și umidității din prafurile de presare termoreactive se execută conform STAS 5800-58. Proba constă în determinarea pierderilor în greutate a unei probe de 5 g timp de 30 min la 150±1 °C. — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

Anilina se determină prin bromurare ; anilina se tratează cu o soluție de bromură-bromat și se obține tribromanilina :

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$$

Excesul de brom liber se transformă în bromură de potasiu și iodul degajat se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu.

Aproximativ 1,0—1,5 g de rășină mojarată, sau 2,5—5,0 g pulbere de presare se cîntăresc (prin diferență) cu o precizie pînă la 0,0002 g într-o capsulă și se introduc într-un balon cu gît lung și fund rotund de 500 ml. În balon se adaugă 5 ml soluție acid clorhidric 25%, se agită timp de 2 min, se adaugă 250 ml apă distilată și se antrenează cu vapori de apă fenolul și formaldehida, într-un balon cotat de 500 ml. Soluției rămase în balonul cu fund rotund după distilarea fenolului și formaldehidei i se adaugă picătură cu picătură hidroxid de sodiu soluție 20% pînă la reacție slab alcalină (în prezență de fenolftaleină) după care anilina se distilă cu vapori de apă într-un balon cotat de 500 ml.

Cu o pipetă se iau 50 ml de distilat și se introduc într-un balon conic de 50 ml cu dop rodat, se adaugă 20 ml soluție de brom 0,1 n și se lasă în repaus timp de 10 min. După aceasta se adaugă 10 ml soluție de iodură de potasiu 10% și se titrează iodul degajat cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n. În paralel se face o probă oarbă. Conținutul de anilină liberă în rășină, în % se calculează cu formula :

$$x = \frac{(a-b) \cdot F \cdot 0{,}00155 \cdot 500}{g \cdot 50} \cdot 100$$

unde :

a este cantitatea de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n consumată pentru titrarea probei oarbe, ml ;

b — cantitatea de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n consumată pentru titrarea soluției de analizat, ml ;

F — factorul soluției de tiosulfat de sodiu, 0,1 n ;

0,00155 — cantitatea de anilină în g care corespunde unui ml de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n ;

g — greutatea probei de rășină, g.

Analiza produselor presate. În produsele presate obținute pe bază de rășini fenol-aldehidice, se determină : conținutul de amoniac liber, conținutul de fenol și formaldehidă liberă, gradul de solidificare și cantitatea de rășină și material de umplutură.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea amoniacului liber.[1]) Produsul se macină cu grijă și o probă de material măcinat (circa 5 g) se tratează cu o cantitate de 10 ori mai mare de apă distilată fierbinte care nu trebuie să conțină amoniac, după care soluția se încălzește timp de 2 h la 50 °C cu refrigerent ascendent. Soluția se filtrează într-un balon cotat de 50 ml și volumul se aduce la semn cu apă distilată. Din soluția obținută se iau 25 ml pentru distilare, se adaugă o cantitate mică de permanganat de potasiu și 10 ml soluție apoasă 2% de hidroxid de sodiu. Soluția trebuie să fie colorată în roșu; pentru aceasta se adaugă încă o cantitate mică de permanganat de potasiu. Amestecul se distilă apoi într-un aparat de sticlă (toate îmbinările trebuie să fie în șlifuri) și se absoarbe amoniacul ca de obicei, într-o soluție de acid sulfuric 0,01 n. După terminarea distilării se titrează soluția obținută cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,01 n în prezență de indicator metiloranj. În paralel se face și o probă oarbă în aceleași condiții. Conținutul procentual de amoniac se calculează cu formula:

$$x = \frac{(a-b)\cdot 0{,}00017\cdot 50)}{25\cdot g}\cdot 100$$

unde:

a este cantitatea de soluție de NaOH 0,01 n consumată pentru titrarea probei oarbe, ml;
b — cantitatea de soluție NaOH 0,01 n consumată pentru titrarea soluției de analizat, ml;
g — greutatea probei, g.
0,00017 — numărul de g de amoniac care corespund unui ml de soluție NaOH 0,01 n.

Apa distilată care nu conține amoniac se prepară în felul următor: apa se tratează cu un exces de apă de brom, se lasă peste noapte într-un balon închis și apoi se distilă, aruncînd primii și ultimii 20 ml.

Determinarea fenolului liber[2]). Metoda se bazează pe distilarea fenolului liber cu vapori de apă și determinarea

---

[1]) Determinarea amoniacului liber este necesară pentru o apreciere a posibilităților de utilizare a rășinii în contact cu alte materiale, din punct de vedere al coroziunii (inserții metalice, ansambluri metal, materiale plastice etc.), cît și al alterării produselor alimentare ce vin în contact cu aceste materiale. Determinarea în R.P.R. se face conform STAS 5799-58 — *N. Red. Ed. T.*

[2]) Determinarea fenolului liber din piesele formate se execută în R.P.R. după STAS 5798-58. În același STAS, în afara modului de lucru pentru efectuarea determinării sînt date și prescripții asupra utilizării acestor rășini în contact cu anumite produse alimentare, farmaceutice și cosmetice — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

ulterioară colorimetrică cu *p*-nitroanilină diazotată în colorimetrul Duboscq. Reacţia care are loc corespunde ecuaţiei :

$$O_2N—C_6H_4—N_2Cl + C_6H_5OH \rightarrow O_2N—C_6H_4—N_2—C_6H_4OH + HCl$$

O probă de produs presat, măcinat (0,15—0,2 g) se introduce într-un balon cu fund rotund de 500 ml, se adaugă 500 ml apă distilată şi se antrenează fenolul cu vapori de apă într-un balon cotat de acelaşi volum, pînă cînd reacţia pentru fenol devine negativă (cu reactivul Mellon). Apoi volumul din balon se aduce la semn cu apă distilată şi se amestecă bine. 50 ml din soluţia obţinută se introduc într-un balon conic, se adaugă 2,5 ml soluţie de carbonat de sodiu 15%, se încălzeşte pînă la fierbere, se răceşte şi apoi se introduc 2 ml soluţie *p*-nitroanilină diazotată, după care se colorimetrează imediat. Pentru comparaţie se ia o soluţie standard de fenol (50 ml) căreia i se adaugă de asemenea 2,5 ml soluţie de carbonat de sodiu 15%, se încălzeşte la fierbere, se răceşte şi apoi se adaugă 2 ml de soluţie *p*-nitroanilină diazotată. Conţinutul procentual de fenol se calculează după formula :

$$x = \frac{a \cdot F \cdot 500 \cdot c}{b \cdot g \cdot 500} \cdot 100$$

unde :

a este înălţimea coloanei în colorimetru pentru soluţia standard de fenol ;
b — înălţimea coloanei în colorimetru pentru soluţia supusă analizei ;
F — cantitatea de fenol conţinută în 50 ml soluţie standard de fenol, ml ;
g — greutatea probei de material presat, ml.

Pentru pregătirea soluţiei standard de fenol, o probă de fenol distilat (0,1—0,12 g) se introduce într-un balon cotat de 50 ml, se diluează cu apă pînă la semn şi se obţine astfel soluţia A.

Într-un balon cotat de 500 ml se introduc cu pipeta 10 ml soluţie A, se aduce volumul din balon la semn cu apă distilată, se amestecă bine, obţinînd astfel soluţia B în care conţinutul de fenol se controlează după metoda Koppeschaar. Apoi 10 ml de soluţie B se introduc cu pipeta într-un balon cotat de 500 ml se aduce volumul din balon la semn cu apă distilată şi se amestecă bine obţinînd astfel soluţia C care se ia pentru colorimetrare. Conţinutul de fenol în soluţia C trebuie să fie de 1—2 mg/l.

Scanned with OKEN Scanner

Soluția de *p*-nitroanilină diazotată se prepară în felul următor: o probă de 0,35 g clorhidrat de *p*-nitroanilină se introduce într-un balon de 200 ml, se adaugă 70 ml apă distilată și se dizolvă la fierbere. Se adaugă apoi 4 ml acid clorhidric concentrat (greutate specifică 1,19 gf/cm^3); soluția se răcește și se adaugă 5 ml soluție de azotat de potasiu 25%. Soluția se poate folosi timp de 3 zile. Metoda se poate aplica pentru concentrații de fenol de 0,05—2 mg/l.

Determinarea formaldehidei libere. Metoda se bazează pe antrenarea formaldehidei cu vapori de apă și determinarea colorimetrică ulterioară cu reactivul Schiff în colorimetrul Duboscq.

O probă de material presat (1,5—2,0 g) se introduce într-un balon cu fund rotund de 500 ml și se adaugă 100 ml apă distilată. Se distilă apoi formaldehida cu vapori de apă într-un balon cotat de 500 ml, pînă la reacția negativă a formaldehidei (cu reactivul Schiff). Volumul din balon se aduce la semn cu apă distilată și se amestecă bine. Într-un balon conic de 50 ml se introduc 5 ml din soluția obținută, 6 ml acid sulfuric 50% și 10 ml reactiv Schiff. Într-un alt balon identic se iau 5 ml dintr-o soluție standard de formaldehidă, 10 ml reactiv Schiff și 6 ml acid sulfuric 50%. După 3 h soluțiile se colorimetrează în colorimetrul Duboscq.

Conținutul procentual de formaldehidă se calculează cu formula:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 500}{b \cdot g \cdot 5} \cdot 100$$

unde:

a este înălțimea coloanei în colorimetru pentru soluția standard de formaldehidă;
b — înălțimea coloanei în colorimetru pentru soluția de analizat;
K — cantitatea de formaldehidă conținută în 5 ml soluție standard de formaldehidă, mg;
g — greutatea probei de material presat, mg.

Pentru prepararea soluției standard de formaldehidă se diluează cu apă 25 ml formaldehidă 40% (în volume) într-un balon cotat de 1 000 ml; se obține soluția A. Apoi 10 ml din soluția A se diluează cu apă într-un balon cotat de 1 000 ml, și se obține soluția B. Conținutul de formaldehidă în soluția B trebuie să fie de aproximativ 0,1 mg (se verifică prin metoda iodometrică). Într-un balon cotat de 100 ml se introduc 20 ml de soluție B și se diluează cu apă pînă la semn obținînd

Scanned with OKEN Scanner

soluția C. Conținutul de formaldehidă în soluția standard C trebuie să fie între limitele 20-30 mg/l.

Reactivul Schiff se prepară în felul următor: o probă de clorhidrat de fuxină (0,2 g) se dizolvă în 120 ml apă caldă; soluția se filtrează și după răcire se adaugă 2 g bisulfit de sodiu anhidru și 2 ml de acid clorhidric concentrat (greutate specifică 1,19 gf/cm^3). Soluția se aduce la semn cu apă distilată într-un balon cotat de 200 ml. Soluția obținută se păstrează într-o sticlă maro cu dop rodat. Soluția poate fi folosită timp de 1 an.

Determinarea gradului de solidificare. O probă măcinată de material presat solidificat, se introduce timp de 18 h în exicator, după care 5 g de material uscat se supun extracției cu acetonă (distilată și uscată cu carbonat de potasiu) în aparatul Soxhlet timp de 6 h. Fiola cu material se usucă pînă la greutate constantă la 70 °C. Pierderea de greutate corespunde cantității de substanțe extrase cu acetonă. În produsele presate, solidificate, conținutul de substanțe care pot fi extrase cu acetonă nu trebuie să treacă de 6%.

Determinarea rășinii și a materialului de umplutură. [1]) O probă de material presat solidificat și măcinat (aproximativ 2 g) se introduce într-un balon cu fund rotund de 100 ml prevăzut cu un răcitor cu aer, cu dopul rodat (lungime 30 cm, diametrul interior al țevii 30 mm). În balon se introduc în prealabil 25—30 g β-naftol și se încălzește pînă la 160—200 °C pe baie de ulei, timp de 48 h. După această perioadă, β-naftolul cald se scurge și reziduul se spală pe un filtru cîntărit cu un amestec cald de alcool etilic și benzen (1 : 3). Spălarea se continuă pînă cînd apa de spălare încetează să se coloreze (pentru spălare trebuie aproximativ 1 l lichid). După terminarea spălării reziduul se tratează cu eter sulfuric, apoi se usucă la aer pînă la greutate constantă; greutatea reziduului reprezintă greutatea materialului de umplutură. Materialul de umplutură se analizează la microscop.

Pentru controlul extragerii totale a rășinii din materialul de umplutură o parte a acestuia se introduce într-o retortă și se supune distilării uscate. Prezența fenolului în distilat se determină cu reactivul Mellon, iar prezența formaldehidei cu reactivul Schiff.

Reziduul după tratarea cu β-naftol poate să conțină orice fel de material de umplutură organic, de exemplu făină de

[1]) În R.P.R. este recomandată, prin STAS 5797-58, determinarea substanțelor solubile în acetonă. Metoda este interesantă pentru aprecierea calității prafurilor de presare și a regimului de presare — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

lemn, celuloză, lignină, hîrtie, țesături etc. Prezența umpluturii organice se poate stabili după reacția de culoare cu o soluție de clorură de zinc iodid. Astfel fibrele de bumbac și de in se colorează în roz, fibrele de lemn în albastru, iar lignina în galben-auriu.

Soluția de cloro-iodură de zinc se prepară în felul următor : se dizolvă 5 g de clorură de zinc anhidră în 2,5 ml apă distilată (greutatea specifică a soluției la 28 °C trebuie să fie 1,8 gf/cm^3). Totodată se dizolvă 0,025 g iod și 0,525 g iodură de potasiu în 1,25 ml apă distilată, se amestecă ambele soluții și se așază într-un loc întunecos. Ziua următoare, soluția transparentă se trece cu pipeta într-o sticlă de culoare maro cu dop rodat și se adaugă un cristal mic de iod. Soluția se poate folosi timp de două săptămîni.

Materialele de umplutură anorganice se determină prin calcinarea reziduului după tratarea cu β-naftol și analiza ulterioară a cenușii.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

MATERIALE DE PRESARE FIBROASE

Materialele de presare fibroase se deosebesc de prafurile de presare, prin faptul că la fabricarea lor se folosesc materiale de umplutură cu fibre lungi — linters de celuloză, azbest, fibre de sticlă etc. Datorită acestui fapt, materialele de presare fibroase au indici fizico-mecanici mai ridicați decît prafurile de presare obținute din făină de lemn. În continuare se compară rezilienţa specifică (în $kg \cdot cm/cm^2$) a diferitelor materiale de presare (probe netede) :

prafuri de presare :	
fenol-aldehidice	6
carbamidice	6
volocnite	15
materiale azborezolice	25
textolit	35
heptinax	20

Ca liant pentru materialele de presare fibroase se folosesc în special rășinile fenol-aldehidice termoreactive-novolac ca agent de întărire, sau rășinile rezolice. Rășinile fenol-formaldehidice se pot folosi sub formă de emulsii, soluții alcoolice apoase și soluții alcoolice de rășini rezolice, precum și sub formă de produse inițiale de condensare a fenolului cu formaldehida-fenol-alcooli.

Alegerea umpluturii depinde de proprietățile mecanice, dielectrice și de antifricțiune necesare ale produselor. De exemplu, pentru fabricarea materialelor de presare fibroase, cu o mare rezilienţă specifică, ca materiale de umplutură se folosesc cîlți de bumbac, bucăți tăiate de țesături, fire, hîrtie, fibre de in și fibre de sticlă. Pentru materialele cu proprietăți de antifricțiune ridicate și cu rezistență termică mare se folosește azbest de calități speciale.

Indicii fizico-mecanici ridicați ai materialelor de presare fibroase (în special rezilienţa lor specifică ridicată) dau posibilitatea folosirii cu rezultate bune a acestor materiale

Scanned with OKEN Scanner

pentru construcția de piese de mașini (piese pentru mașini de țesut, volane, panouri etc.). Deoarece materialele de presare au indici mecanici ridicați și proprietăți de antifricțiune precum și o rezistență termică mare, ele pot fi folosite pentru fabricarea bucșelor și a rolelor de ghidaj.

Ca materiale de umplutură se pot folosi diferite deșeuri de fibre de celuloză, țesături textile, hîrtie, deșeuri de placaj, de lemn, fire de azbest etc. Aceste materiale de umplutură se folosesc pentru fabricarea produselor tehnice care trebuie să aibă indici fizico-mecanici foarte ridicați, lucru care poate fi realizat prin prelucrarea prafurilor de presare. Astfel, materialele de presare pe bază de țesături textile se folosesc pentru fabricarea lagărelor, bucșelor și a unor piese electrotehnice.

În prezent, industria materialelor plastice fabrică următoarele mărci de materiale de presare fibroase : volocnit, materiale azborezolice mărcile K-6, KF-3 și KF-3M, de textolit etc. Volocnitul (ca umplutură se folosește linters de bumbac sau cîlți de bumbac) se folosește pentru fabricarea produselor care trebuie să aibă o rezilienţă specifică mare. Materialele de presare marca K-6 (care conțin azbest ca umplutură) se folosesc pentru fabricarea produselor care trebuie să aibă o rezistență mecanică mare și o rezistență termică ridicată ; materialele de presare KF-3 și KF-3M se folosesc pentru fabricarea produselor de antifricțiune, care pe lîngă un coeficient ridicat de frecare trebuie să aibă și o rezistență mecanică ridicată, precum și o rezistență termică mare.

TABELA 13

Caracteristicile materialelor de presare fibroase

Caracteristici	Volocnit	K-6	KF-3	KF-3M
Rezilienţa specifică, kgf·cm/cm², minimum	9	18	21	10
Limita de rezistență, kgf/cm² minimum				
la compresiune	—	800	1 000	800
la încovoiere	500	700	700	600
Absorbția apei (în 24 h), %, maximum	—	0,8	1,0	1,0
Rezistența termică după Martens °C, minimum	110	200	200	—
Curgerea, mm	20—120	110—180	110—180	120—180
Rezistența electrică specifică de suprafață, Ω minimum	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	—	—
Volumetrică, Ω cm, minimum	—	$1 \cdot 10^5$	—	—
Rezistența electrică medie, kV/mm, minimum	2	0,8	—	—

Scanned with OKEN Scanner

În tabelele 13 și 14 se dau proprietățile materialelor de presare fibroase principale, precum și consumurile de materie primă necesare la fabricarea lor.

TABELA 14

Consumul de materie primă (în t/t) la fabricarea materialelor de presare fibroase

Denumirea materiei prime	Mărcile materialelor de presare		
	K-6	KF-3	Volocnit
Rășina K-6 (exprimată în greutate uscată), kg	0,375	0,356	0,450
Linters de bumbac, kg	—	—	0,510
Deșeuri de țesătură, kg	—	—	—
Azbest, kg	0,605	0,620	—
Caolin, kg	—	0,052	—
Talc măcinat, kg	0,050	—	0,0515
Acid oleic	0,021	—	0,021
Alcool etilic	0,045	0,045	0,050
Săpun sau untură de animale marine sulfonată	—	0,021	—
Oxid de magneziu	—	—	0,0105

PROCEDEELE DE FABRICARE A MATERIALELOR DE PRESARE FIBROASE

În prezent se cunosc trei procedee principale de fabricare a materialelor fibroase de presare. Aceste procedee se deosebesc foarte puțin între ele prin fazele suplimentare de fabricație, precum și prin aparatele folosite.

În primul procedeu, rășina se amestecă în prealabil cu toate adaosurile (afară de umplutură) într-un malaxor cu șnec. Amestecarea ulterioară cu umplutura se face într-un malaxor greu în formă de Z, timp de 4—5 h. Masa obținută după uscare într-un uscător turbină sau cu bandă se trece la ambalare.

Al doilea procedeu se caracterizează prin faptul că rășina se amestecă cu toate adaosurile și cu umplutura într-un amestecător cu melc, iar masa impregnată după uscare într-un uscător turbină, se afînează cu cuțite speciale. Aceste două procedee se folosesc pentru fabricarea materialelor de presare din cîlți de bumbac și azbest.

Al treilea procedeu prevede diferite scheme de fabricare în funcție de umplutura folosită. La obținerea volocnitului,

Scanned with OKEN Scanner

lintersul degrasat, trecut în prealabil pe lup [1]), se amestecă în malaxorul greu, în formă de Z cu toţi ceilalţi componenţi, timp de 1—1,5 h. După aceasta, masa se afinează şi se usucă într-un uscător cu turbină sau cu bandă.

Dacă se foloseşte ca umplutură azbest, masa obţinută în malaxorul în formă de Z, pentru o impregnare mai bună, se brichetează pe presă, iar brichetele se supun unei vălţuiri îndelungate pe valţuri a căror distanţă scade succesiv (de la 12 pînă la 2 mm). Numai după aceasta, masa se trimite la uscare. Productivitatea valţurilor cu cilindri avînd diametrul de 400 mm şi lungimea de 1 100 mm pentru masa azborezolică este egală cu 117—120 kg/h.

În tabela 15 se dau caracteristicile fizico-mecanice ale volocnitului şi ale materialului de presare azborezolic marca K-6, obţinute prin procedeul al treilea care în prezent este cel mai răspîndit.

TABELA 15

Caracteristicile materialelor de presare fibroase

Caracteristici	K-6	Volocnit
Limita de rezistenţă la încovoiere statică, kgf/cm²	700	500
Rezilienţa specifică, kg · cm/cm²	18	9
Rezistenţa termică după Martens, °C	200	110
Rezistenţa electrică de suprafaţă, Ω	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$

Omogenitatea materiei prime are o influenţă hotărîtoare asupra calităţii materialelor de presare fibroase. De aceea, este raţional să se fabrice loturi mari de răşină sau cel puţin să se monteze amestecătoare-standardizoare pentru omogenizarea a 2—3 loturi de răşină. Pentru păstrarea răşinilor în emulsie apoasă, în unele cazuri se folosesc rezervoare cu agitatoare şi serpentine de răcire. Pentru reglarea vîscozităţii răşinii în aceste rezervoare se adaugă cantitatea necesară de alcool sau acetonă.

Pentru repartizarea uniformă în răşină a adaosurilor introduse în cantităţi mici (acid oleic etc.), este raţional să se prepare o soluţie apoasă alcoolică de răşină cu acid oleic, care se introduce împreună cu celelalte adaosuri înainte de amestecarea răşinii cu umplutura.

Umplutura trebuie să aibă o anumită umiditate constantă şi înainte de impregnare trebuie să fie trecută pe lup. Afina-

[1]) Maşină utilizată în industria textilă pentru îndepărtarea prafului şi nisipului — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

rea și mărunținea manuală a azbestului nu asigură obținerea unei umpluturi de calitate corespunzătoare standardului. Operația de afînare a lintersului, de măcinare a hîrtiei, țesăturilor, azbestului, furnirului și a altor umpluturi, trebuie să se facă pe mașini speciale de tăiat și de frecare. Umpluturile se păstrează cel mai bine într-o încăpere specială cu temperatură constantă și umiditate constantă a aerului.

Amestecarea. Impregnarea umpluturii cu rășină este cea mai importantă operație la fabricarea materialelor de presare fibroase. Calitatea produselor obținute depinde de efectuarea acestor operații.

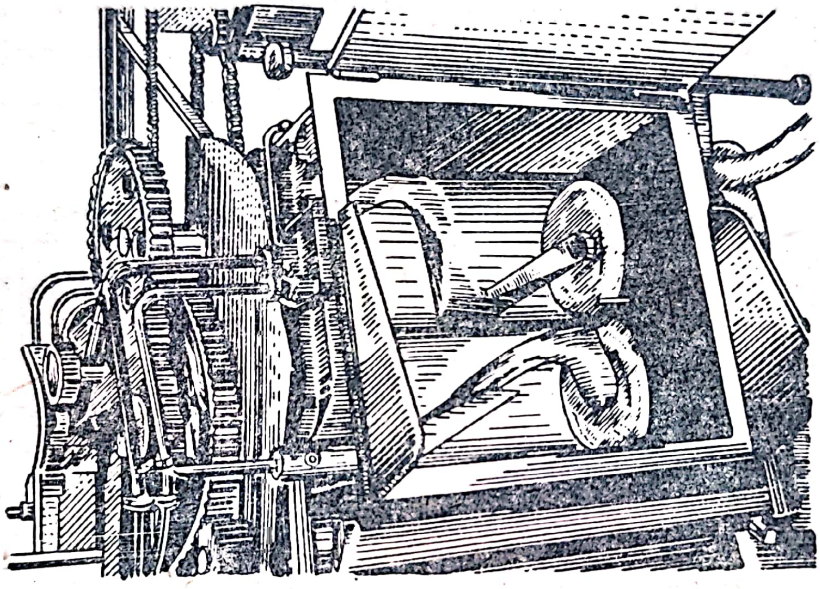


Fig. 34. Malaxor cu două palete în formă de Z.

Amestecarea rășinii cu adaosuri și umpluturi se face în malaxoare grele cu două palete în formă de Z (fig. 34). Malaxoarele funcționează sub vid sau la presiune normală. Malaxoarele cu vid sînt prevăzute cu un capac mai masiv și cu garnituri de etanșare, precum și cu un racord pentru racordare la conducta de vid. Cada malaxorului este prevăzută cu manta pentru încălzire cu abur sau cu apă fierbinte; paletele în formă de Z ale malaxorului se rotesc în sensuri opuse cu viteza periferică de 0,1—0,15 m/s. Direcția de rotire a paletelor se schimbă periodic prin comutarea motorului electric.

Pînă în ultimul timp, basculare căzii s-a făcut cu ajutorul unui mecanism de acționare cu lanț al cărui arbore este dispus pe lagăre în coloane speciale. Pentru reducerea efortului necesar pentru basculare căzii, la capetele lanțurilor de susținere sînt fixate contragreutăți.

Scanned with OKEN Scanner

În ultimul timp, cele mai utilizate sînt malaxoarele prevăzute cu un arbore vertical cu melc pentru bascularea căzii.

La impregnarea umpluturii cu rășină, în malaxoarele cu două palete se obține o pătrundere destul de uniformă și în profunzime a rășinii în porii umpluturii.

Cele mai bune rezultate se obțin în cazul folosirii malaxoarelor cu discuri alergătoare.

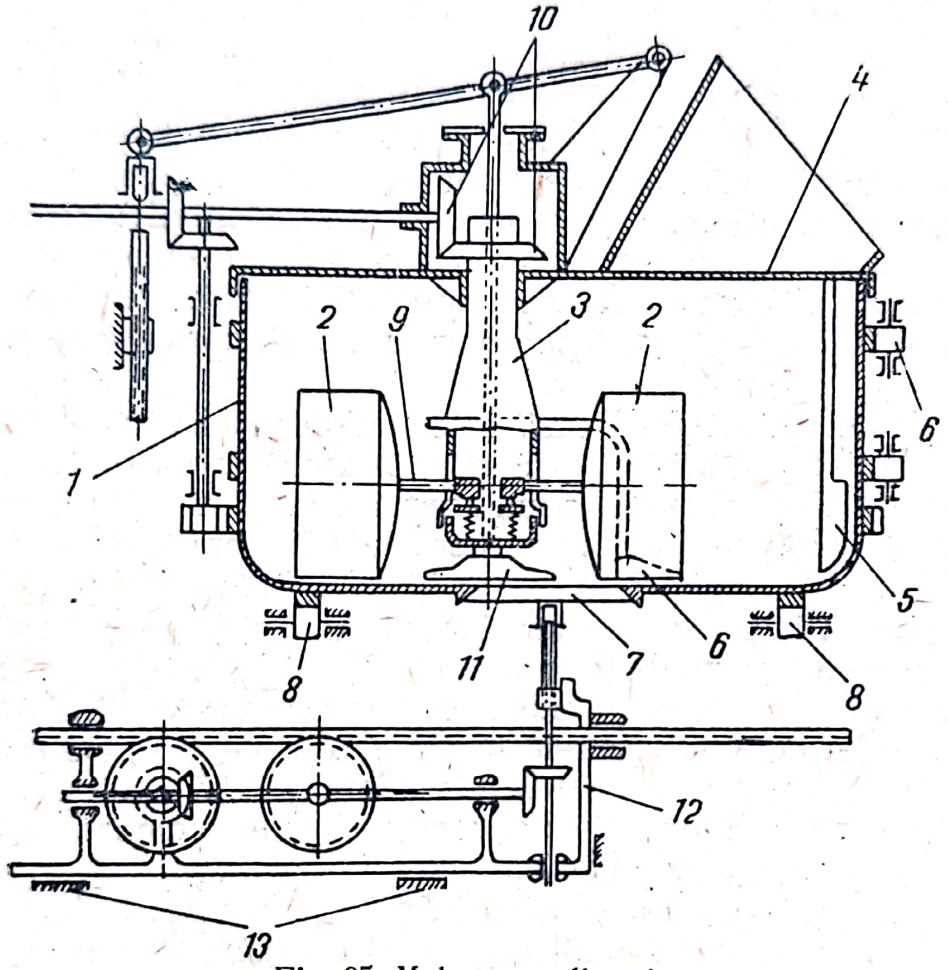


Fig. 35. Malaxor cu discuri:
1 — corp ; *2* — discuri ; *3* — cilindru ; *4* — capac fix ; *5, 6, 11* — agitatoare ; *7* — gură de descărcare ; *8* — role ; *9* — axul discurilor alergătoare ; *10* — pinioane conice ; *12* — cadru ; *13* — cadre de ghidaj.

Malaxorul cu discuri (fig. 35) este format din cada *1* montată pe rolele *8* și pus în mișcare de rotație cu ajutorul unui motor electric prin reductor. Pe capacul fix *4*, excentric față de cadă, este fixat mecanismul de acționare a discurilor alergătoare — doi cilindrii din fontă masivi *2*, dispuși pe axul orizontal *9*, care este menținut la o anumită înălțime cu ajutorul unui tirant și al unei pîrghii oscilante. Ridicarea și coborîrea discurilor alergătoare se face cu un mecanism de acționare special. În plan orizontal, discurile alergătoare se pun în miș-

care de rotație de la același arbore (cilindru) *3* ca și cada, printr-o pereche de pinioane conice *10*. Construcția mecanismului de acționare permite schimbarea direcției de rotație a căzii și a discurilor alergătoare în direcție opusă și asigură funcționarea uniformă a agregatului. Încărcarea umpluturii în cadă este mecanizată ; umplutura se încarcă din buncărul care se deplasează pe șine înclinate. Materialul de presare impregnat se descarcă prin gura de descărcare *7* din fundul căzii. Deschiderea și închiderea gurii de descărcare *7* se face cu ajutorul cadrului *12*, care se deplasează pe ghidajul *13*.

Pe capacul malaxorului sînt fixate agitatoarele fixe *5*, care îndepărtează masa de impregnare de la pereții căzii în mișcare de rotație ; în afară de aceasta, la cilindru sînt fixate agitatoarele *6*, care îndreaptă masa prelucrată sub discurile alergătoare și care se rotesc împreună cu cilindrul *3*, precum și cu agitatorul *11* destinat pentru descărcarea materialului din cadă.

Viteza de rotație a căzii este egală de obicei cu 4 rot/min, iar viteza de rotație a discurilor alergătoare este egală cu 20 rot/min. Productivitatea malaxorului cu discuri cu diametrul căzii de 1 700 mm și înălțimea de 500 mm este egală cu 80 kg/h.

Pentru impregnarea umpluturii cu rășină se pot folosi și *malaxoarele cu melc* formate din cîteva camere. În aceste malaxoare se găsesc doi melci care se rotesc în direcții diferite. Paralel cu amestecarea, în malaxorul cu melc se produce și presarea rășinii în capilarele materialului de umplutură. Trecerea materialului dintr-o cameră în altă cameră, în acest malaxor, se face pneumatic.

Uscarea. Uscarea materialului de umplutură impregnat cu rășină, necesită o mare atenție și un control minuțios, deoarece o dată cu îndepărtarea apei sau alcoolului, în timpul uscării se continuă procesul de policondensare a rășinii cu separarea apei și uneori a formaldehidei. După uscare, rășina trebuie să-și păstreze solubilitatea și fuzibilitatea.

Uscătoarele cu vid prevăzute cu rafturi, care se mai folosesc la unele uzine, nu garantează obținerea unor materiale de presare de calitate necesară conform standardului. Pe tăvile uscătorului cu rafturi, materialul se usucă în special la suprafață ; adesea, pe suprafața materialului uscat se formează o peliculă superficială care împiedică uscarea în profunzime. Lipsa agitării și contactul unilateral al materialului cu aerul cald sînt dezavantajele principale ale uscătoarelor cu vid prevăzute cu rafturi. Afară de aceasta, în cazul folosirii acestor

Scanned with OKEN Scanner

uscătoare, condițiile de muncă sînt grele. Din această cauză, este mai rațională folosirea uscătoarelor cu bandă sau cu turbină descrise la p. 218. Productivitatea uscătorului cu bandă cu suprafața de lucru de 36 m^2 este egală cu 215—218 kg/h volocnit.

Conform experiențelor efectuate, uscarea materialelor de presare pe bază de tocătură de hîrtie trebuie să se facă la 80—90 °C timp de 70—90 min ; materialele de presare cu tocătură textilă se usucă la aceeași temperatură, timp de 90—120 min. Grosimea stratului de material pe banda uscătorului nu trebuie să depășească 15—20 mm. Pentru a evita formarea unei pelicule superficiale, în procesul de uscare a materialului fibros, uscarea trebuie să se facă cu recirculare (cu aer avînd o umiditate ridicată).

Loturile fabricate din materiale de presare fibroase, analog materialelor de presare cu făină de lemn, trebuie standardizate în malaxoare. [1])

FABRICAREA VOLOCNITULUI

Schema de fabricare a volocnitului [2]) este reprezentată în fig. 36. Rășina în emulsie se separă de apele cu rășină în decantoarele *1* (fiecare decantor este calculat pentru un lot de rășină) și prin curgere liberă trece în standardizorul *2*, calculat pentru două loturi de rășină. Apele cu rășină din decantor, trec prin curgere liberă în colectorul de ape cu rășină de unde se pompează cu o pompă cu roți dințate, la regenerare.

În standardizorul *2* la rășină se adaugă alcool etilic din dozatorul gravimetric *3* și acid oleic din dozatorul *4* încălzit în prealabil în etuvă și filtrat.

Amestecul preparat de rășină cu acid oleic și alcool etilic din standardizorul *2*, trece prin curgere liberă în dozatorul gravimetric *9*, în care se încarcă și celelalte adaosuri. Dozatorul *9* este prevăzut cu o sită pentru filtrarea rășinii.

Impregnarea umpluturii cu rășină se face în malaxorul cu discuri alergătoare *10*, încălzit cu apă caldă introdusă, din amestecătorul de apă și abur. În amestecătorul *10*, la început se încarcă celuloza cu adaosurile minerale, apoi din dozatorul *9* rășina cu acid oleic diluată cu alcool.

Din malaxorul *10* masa se descarcă în cărucioarele cu buncăre *6* și se trece cu ajutorul transportorului *11* în uscăto-

[1]) Determinarea capacității de curgere a materialelor termoreactive se execută în R.P.R. după STAS 5991-58 — *N. Red. Ed. T.*

[2]) Tehnologia a fost elaborată de I. M. Fingauz și a fost perfecționată de A. D. Sokolov.

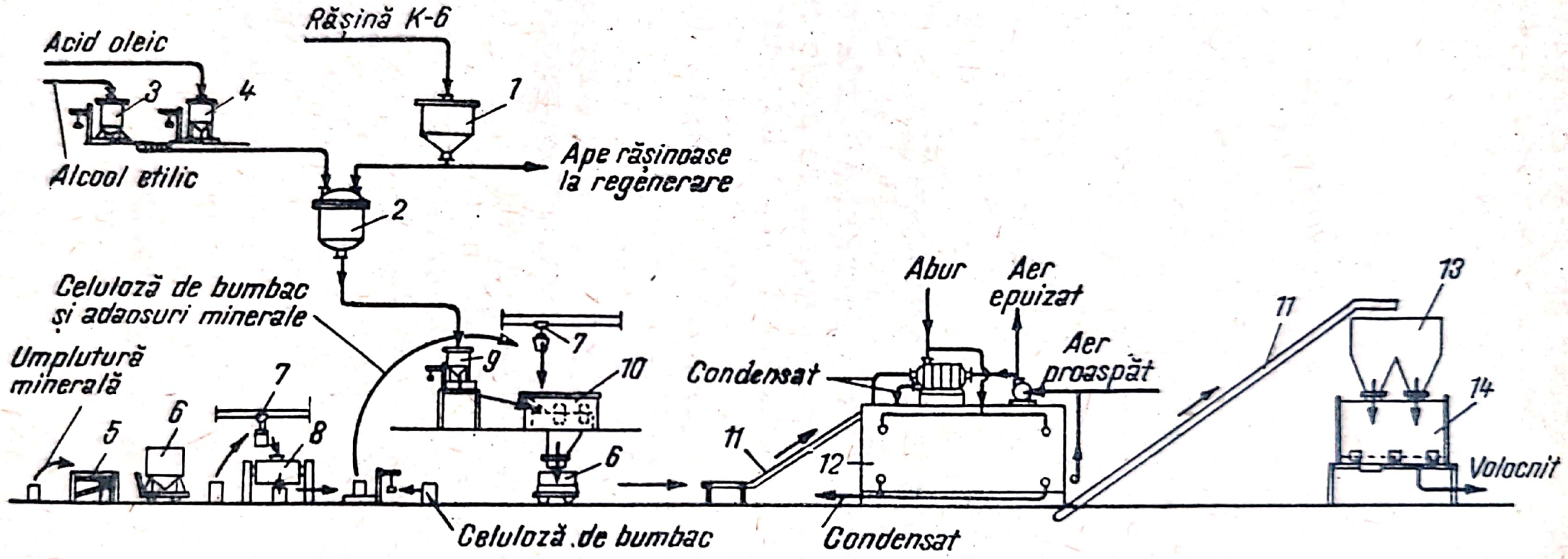


Fig. 36. Schema de fabricare a volocnitului :

1 — decantor de răşină ; *2* — standardizor de răşină ; *3, 4, 9* — dozatoare gravimetrice ; *5* — sită ; *6* — cărucioare cu buncăre ; *7* — palan ; *8* — amestecător cu tambur ; *10* — malaxor cu discuri ; *11* — transportoare ; *12* — uscător cu bandă ; *13* — buncăr ; *14* — malaxor-standardizor pentru volocnit.

Scanned with OKEN Scanner

rul cu bandă *12*. În timpul uscării [1]) volocnitul trece de pe o bandă pe alta și astfel se amestecă. Uscarea se face cu aer cald. Volocnitul uscat de pe ultima bandă a uscătorului trece pe banda transportoare *11*, pe care are loc răcirea materialului. Volocnitul uscat și răcit se trece cu ajutorul transportorului *11* în buncărul *13* de unde se varsă în amestecătorul *14* destinat pentru omogenizarea loturilor.

Fabricarea volocnitului poate fi organizată analog fabricării prafurilor de presare după schema în flux. În acest caz, utilajul se amplasează într-o clădire cu multe etaje. Toate materiile prime se trec cu ajutorul pompelor și al elevatoarelor la ultimul etaj. La al treilea etaj se amplasează decantoarele și dozatoarele gravimetrice, din care materia primă trece în standardizoare (la etajul doi), apoi în discurile alergătoare amplasate la etajul unu. Uscătoarele și malaxoarele pentru omogenizarea loturilor se amplasează la etajul unu.

Avantajul schemei în flux constă în reducerea la maximum a muncii manuale. O dată cu aceasta trebuie menționat că schema de fabricare în flux, este eficace numai în cazul cînd capacitatea de producție a secției este mare.

FABRICAREA MATERIALELOR DE PRESARE AZBO-REZOLICE

În fig. 37 este reprezentată schema de fabricare a materialelor de presare azbo-rezolice de tip K-6, KF-3 etc. [2])

Rășina preparată în emulsie se introduce în standardizorul *1*, în care, în caz de necesitate, se diluează cu alcool pînă la viscozitatea de 400—500 cP. Din standardizor, prin curgere liberă, rășina trece în dozatorul gravimetric *2*, apoi în agitatorul *3* în care se încarcă și ceilalți componenți afară de azbest. După amestecare timp de 10 min se adaugă timp de 15—20 min azbest și amestecarea continuă încă 50—70 min.

Din amestecător masa trece pe presa hidraulică *4* sau se încarcă în dulapul *6*, unde se suflă cu aer încălzit pînă la 75—85 °C. Suflarea cu aer durează 1 h.

Masa uscată la început se plastifiază pe valțurile *5*. Apoi materialul vălțuit se așază pe site și se menține timp de 4—5 h, după care se trece încă o dată prin valțurile *5*, cu spații distanțate care asigură obținerea unor foi cu grosimea de maximum 1,5 mm, apoi trece în uscătorul cu vid *8*. După uscare la 85—95 °C timp de 30—35 min, materialul se răcește în dulapul *13* și se trece în ambalaj (butoaie sau lăzi căptușite cu hîrtie).

[1]) Uscătorul cu bandă poate fi înlocuit cu uscătorul turbină.
[2]) Tehnologia a fost elaborată de I. M. Fingauz și F. D. Goldobenko.

Scanned with OKEN Scanner

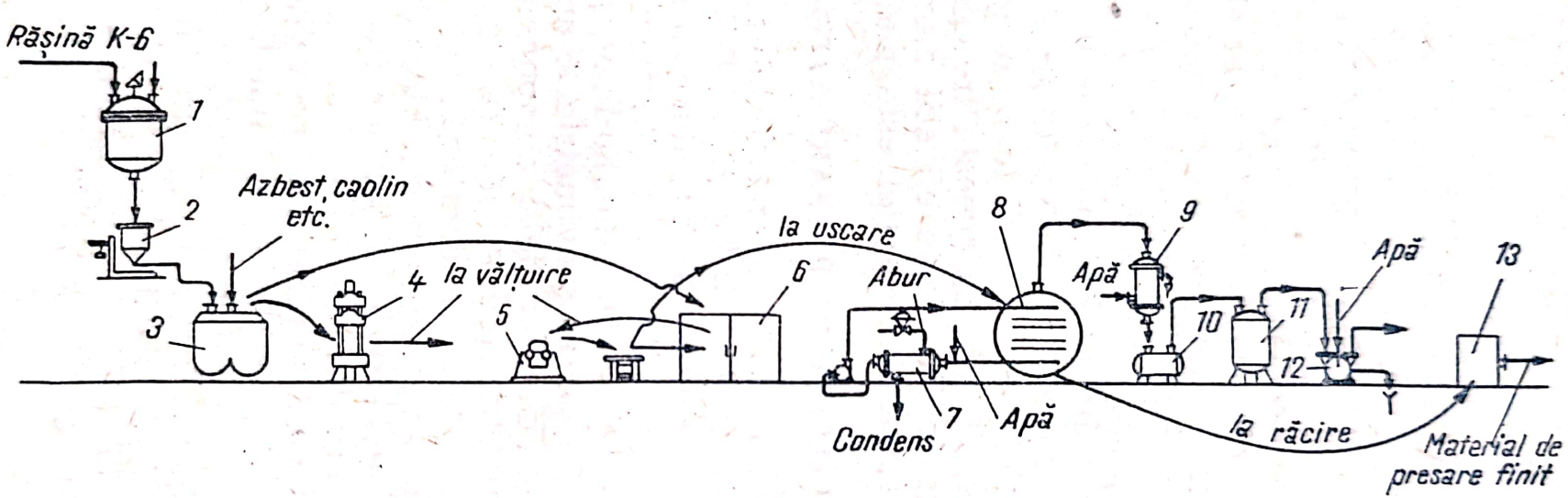


Fig. 37. Schema de fabricare a materialelor de presare azbo-rezolice de tip K-6 :
1 — standardizor de răşină ; 2 — dozator gravimetric ; 3 — malaxor cu palete ; 4 — presă hidraulică ; 5 — valţuri ; 6 — dulap de încălzire ; 7 — fierbător ; 8 — uscător cu vid ; 9 — condensator ; 10 — colector ; 11 — vas tampon ; 12 — pompă de vid ; 13 — răcitor cameră.

Scanned with OKEN Scanner

Uscătorul cu vid *8* se încălzește cu apă fierbinte care vine din fierbătorul *7*. Aerul împreună cu vaporii de alcool se aspiră în condensatorul *9*, de unde alcoolul se scurge în colectorul *10*. Pentru a împiedica posibilitatea pătrunderii vaporilor de alcool în pompa de vid *12*, se montează vasul tampon *11*.

La uzinele nou construite, aceste fabricații se vor organiza în flux continuu.

FABRICAREA MATERIALELOR DE PRESARE CU TOCĂTURĂ TEXTILĂ

Acest material se fabrică analog materialelor de presare cu azbest de tipurile K-6, KF-3, KF-3M însă textilul tocat folosit ca umplutură se supune în prealabil unui tratament special.

Deșeurile de la fabricile de fire se sortează după grosimea și culoarea materialului și pentru îndepărtarea incluziunilor străine (inclusiv lîna) pe mese cu site. Materia primă sortată se taie la o ghilotină, apoi se încarcă într-un vas prevăzut cu agitator, barbotor și fund fals. În vas se toarnă apă și după fierbere timp de 30 min și spălare de două ori cu apă proaspătă se încarcă hidroxid de sodiu (2—3 % din greutatea materiei prime) și hipoclorit (0,5%). Materialul se fierbe 1 h într-o soluție alcalină de hipoclorit și apoi se lasă la cald încă 30 min. După aceea, masa din reactor se toarnă într-un vas de spălare perforat, din care soluția alcalină se scurge și se recirculă în procesul de fabricație. În spălător masa se fierbe 20 min, apoi materialul se spală cu apă pînă la îndepărtarea completă a alcaliilor și apoi se centrifughează.

Textilul tocat, centrifugat, se usucă la 60 °C și materialul uscat se taie la ghilotină la început în tăiței cu lățimea de 5—10 mm, apoi în bucățele mici cu dimensiunea de la 5×5 pînă la 8×8 mm.

După tăiere, tocătura se cerne pentru îndepărtarea bucăților mari și a prafului, se trage printr-un separator magnetic și apoi se afînează. Acest material poate fi folosit la fabricarea materialelor de presare.

Fabricarea faolitului

Din grupa materialelor plastice termoreactive fibroase (de formare) face parte și faolitul, un material plastic rezistent la acizi pe bază de rășină fenol-aldehidică rezolică și azbest,

Scanned with OKEN Scanner

azbest cu grafit sau nisip. În funcție de umplutură folosită, faolitul poate fi de mărcile A, P și T.

Faolitul de marca A se obține din azbest antofilitic și crizotilic. Din faolitul A se fabrică țevi, coturi, teuri, ventile și alte piese fasonate pentru aparate, precum și coloane de absorbție, turnuri de spălare, șubere, ejectoare etc.

Faolitul A are un coeficient de conductivitate termică relativ scăzut (0,25 kcal · m/h · m² °C). Acest material plastic este rezistent la acid sulfuric cu o concentrație medie pînă la 50 °C, la acid clorhidric de orice concentrație pînă la 120 °C, la acid acetic și fosforic pînă la 80 °C, la acid citric pînă la 70 °C, la soluții de diferite săruri pînă la 100 °C, la soluții de hipocloriți pînă la 100 °C, la unii compuși organici (benzen, formalină, dicloretan) la temperaturi mai scăzute, la unele gaze (clor, bioxid de sulf) la 100—120 °C. Nu este rezistent la acid azotic și la alcalii.

Faolitul marca P conține ca umplutură nisip de rîu, împreună cu azbest crizotilic. Prin proprietățile sale mecanice

TABELA 16

Proprietățile fizico-mecanice ale faolitului

Caracteristici	Marca A	Marca P	Marca T
Greutatea specifică, gf/cm³	1,5	—	1,65
Conductivitatea termică, kcal · m/h · m² °C	0,25	—	0,90
Rezilienta specifică kgf · cm/cm²	3,44	3,24	3,28
Rezistența termică după Martens, °C	135	144	126
Rezistența la acizi [1]) %	0,80	0,58	0,60
	pentru toate mărcile		
Limita de rezistență la încovoiere, kgf/cm²			
transversal pe fibră	490—600		
de-a lungul fibrelor	260—280		
Limita de rezistență la comprimare, kgf/cm²			
transversal pe fibră	590—900		
de-a lungul fibrelor	580—900		
Limita de rezistență la întindere, kgf/cm²			
transversal pe fibre	120—200		
de-a lungul fibrelor	310—385		
Limita de rezistență la tăiere, kgf/cm²			
transversal pe fibre	300—380		
de-a lungul fibrelor	240—350		
Duritatea Brinell, kgf/mm²	20		
Coeficientul de dilatare liniară	$(2,0-3,0)\cdot 10^{-5}$		

[1]) Schimbarea greutății vergelei standard care se găsește timp de 24 h în HCl 22%, la temperatura de fierbere a băii de apă.

Scanned with OKEN Scanner

el se deosebește puțin de faolitul A, însă are o rezistență termică ridicată și se folosește pentru fabricarea pieselor de presare fasonate.

Faolitul de marca T se obține în cazul folosirii ca umplutură a grafitului măcinat și a azbestului crizotilic. Acest material se distinge prin rezistența sa la acid fluorhidric și coeficientul ridicat de conductivitate termică, care ajunge la 0,90 kcal · m/h · m² °C. Datorită conductivității sale termice bune, acest faolit poate fi folosit ca material antiacid pentru schimbătoare de căldură.

Dezavantajele faolitului constau în faptul că se prelucrează greu și se mărunțește în timpul tăierii.

În tabela 16 sînt date caracteristicile fizico-mecanice ale diferitelor mărci de faolit.

Rezistența chimică a faolitului față de mediile agresive este ilustrată de datele cuprinse în tabelele 17—20; tabela 21 cuprinde date care caracterizează rezistența la acizi a aparatelor fabricate din faolit.

TABELA 17

Creșterea greutății faolitului sub acțiunea acizilor timp de 30 zile

Acid	Concentrația acidului %	Creșterea greutății, %	
		la 20 °C	la 40 °C
Sulfuric	5	1,52	3,04
	20	1,68	3,59
	40	1,54	2,91
Clorhidric	5	1,68	3,45
	20	2,35	3,88
	37	2,76	3,96
Fosforic	5	1,02	3,62
	30	1,08	1,87
	60	0,87	1,77
Acetic	5	1,26	3,65
	30	2,15	4,16
	70	3,09	4,12
	100	4,14	6,49
Formic	5	0,82	3,87
	30	2,50	
	70	3,08	4,80 } la 90°C
	85	5,61	6,82 }
Lactic	5	2,03	3,15

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 18

Creșterea greutății faolitului în diferite medii

Mediul	Durata acțiunii, luni		
	3	12	60
Apă	2,0	3,8	11,0
Alcool etilic	12,4	16,5	—
Alcool metilic	10.5	12,5	27,3
Acid sulfuric (10%)	4,3	8,6	13,5
Acid sulfuric (36%)	7,4	7,3	13,5
Acid clorhidric (10%)	3,6	6,9	—
Acid acetic (50%)	2,5	5,3	17,6

TABELA 19

Variația rezilienței specifice ($kg \cdot cm/cm^2$) sub acțiunea mediilor agresive la temperatura camerei

Mediul	Timpul de acțiune, luni			
	1	3	12	60
Apă	3,7	3,7	4,2	4,1
Alcool etilic	3,8	4,7	5,3	3,4
Alcool metilic	4,8	4,3	5,7	3,5
Acid sulfuric (10%)	4,5	4,2	4,7	4,5
Acid clorhidric (30%)	4,6	5,2	4,9	—
Acid clorhidric (10%)	4,8	4,3	4,5	4,2
Acid acetic (50%)	4,5	4,7	4,3	—

Rezistența faolitului față de acid sulfuric puternic diluat și alți acizi este mult mai mare decît rezistența oțelurilor crom-nichel și crom-nichel-molibden. În comparație cu materialele ceramice antiacide, faolitul nu este superior prin rezistența sa chimică (exceptînd rezistența la acid fluorhidric), însă este în schimb cu 50% mai ușor, are o rezistență statică și dinamică limită de 4—6 ori mai mare și este mai puțin sensibil la variațiile bruște de temperatură. Una dintre proprietățile pozitive ale faolitului, este și faptul că are o conductivitate termică scăzută (deși acest lucru în unele cazuri este un dezavantaj).

Dezavantajul principal al faolitului este temperatura sa limită scăzută de utilizare (maximum 120—150 °C). Afară de aceasta, faolitul nu este rezistent la acțiunea alcaliilor, acidului azotic și acidului cromic, a bromului, alcoolului, acetonei și piridinei.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 20

Variația limitei de rezistență la încovoiere statică (în kgf/cm²) sub acțiunea mediilor agresive la temperatura camerei (limita inițială de rezistență 462 kgf/cm²)

Mediul	Durata acțiunii, luni	
	6	12
Acid clorhidric		
10%	314	377
22%	418	303
Acid sulfuric		
10%	430	374
30%	480	439
50%	477	427
greutatea specifică 1,84 gf/cm³	216	probele au fost semi-atacate
Acid acetic		
20%	450	379
92%	501	429
Anhidridă acetică (94%)	328	361
Acetat de etil (84%)+acid acetic (8%)	463	324
Clorură de metilen (greutatea specifică 1,33 gf/cm³)	419	393

TABELA 21

Durata de funcționare a utilajului din faolit (după datele de exploatare uzinale)

Mediul	Temperatura, °C	Presiunea, ats	Durata de funcționare stabilită, ani
Acid clorhidric (pînă la greutatea specifică de 1,19 gf/cm³)	80—100	2,5	4
Acid clorhidric	80	0,42	7
Acid clorhidric și clor gazos	100	0,2	3
Apă de clor	50	atmosferică	2
Acid sulfuric (78%)	50	atmosferică	3

Un material analog faolitului însă rezistent la acțiunea alcaliilor poate fi obținut din rășini fenol-aldehidice modificate. Pentru obținerea acestor rășini se sintetizează rășina rezolică cu un exces de formaldehidă în prezența hidroxidului de sodiu, astfel ca majoritatea rezolului să fie transformată în fenolați și să se blocheze grupele hidroxilice libere din fenol. Soluția alcalină de rășină obținută se tratează cu clorură de

Scanned with OKEN Scanner

benzil sau cu alchil sau aril-alchil-halogenuri. În acest caz se formează esterul benzilic al rezolului. Pentru menținerea proprietății răşinii modificate de a se întări, se face esterificarea incompletă, deoarece în cazul unei substituții mai complete scade mobilitatea atomilor de hidrogen din pozițiile *o* şi *p* ale nucleelor benzenice.

Răşina rezolică folosită şi materialele de umplutură au o mare influență asupra calității faolitului obținut.

Răşina folosită pentru fabricarea faolitului trebuie să corespundă următoarelor condiții :

1. Conținutul de substanțe volatile nu trebuie să depăşească 10%. Umiditatea ridicată a răşinii duce la formarea bulelor şi a suflurilor în timpul întăririi masei de faolit. Afară de aceasta, în cazul unui conținut mare de substanțe volatile, masa de faolit se vălțuieşte mult mai prost şi se prelucrează mult mai greu la maşinile cu melc.

2. Conținutul de fenoli liberi în răşină nu trebuie să depăşească 18%, iar conținutul de formaldehidă — 2%.

3. Viscozitatea răşinii folosite pentru fabricarea masei de faolit, care se prelucrează ulterior în foi, trebuie să fie egală cu 30—90 min ; viscozitatea masei de faolit folosit la fabricarea tuburilor trebuie să fie mai mică (de la 10 la 40 min).

4. Viteza de polimerizare trebuie să fie egală cu 2—4 min.

Calitatea umpluturii folosite are o influență destul de mare asupra proprietăților faolitului.

Ca materiale de umplutură pentru fabricarea faolitului se folosesc azbestul (antofitilic şi crizotilic), grafitul şi nisipul. Azbestul antofilitic are o mare rezistență la acizi, o capacitate de absorbție scăzută şi o rezistență mecanică mică a fibrelor. Pentru mărirea rezistenței la acizi a faolitului, fibrele de azbest trebuie să fie purificate de componenții solubili şi de impurități, ceea ce se poate face prin tratare cu acid clorhidric cu spălare ulterioară şi uscare.

Proprietățile distinctive principale ale azbestului crizotilic sînt : capacitatea de absorbție mare, indici fizico-mecanici ridicați, elasticitatea şi rezistența la temperaturi ridicate (la 300 °C fibrele de azbest crizotilic devin fragile, iar la 1 500 °C se topesc). Pentru faolit se folosesc mărcile G şi I de azbest crizotilic.

Condiția principală pe care trebuie s-o satisfacă grafitul folosit la fabricarea faolitului este finețea suficientă a măcinişului. Folosirea unui grafit mai grosier duce la scăderea proprietăților mecanice ale faolitului, la mărirea fragilității sale şi provocă dificultăți în timpul prelucrării mecanice.

Scanned with OKEN Scanner

În ce privește compoziția chimică a grafitului, acesta trebuie să corespundă următoarelor condiții, în % :

Carbon, minimum	90
Cenușă, minimum	9
Substanțe volatile (la 40 °C) maximum	1
Umiditatea, maximum	1

Umiditatea maximum admisibilă pentru toate materialele de umplutură este egală cu 4 %.

Înainte de folosirea în fabricație, nisipul se mărunțește și se cerne prin aceeași sită ca și grafitul. În cazul folosirii nisipului cu granulație mai mare se întîmpină dificultăți la fabricarea mecanică a produselor din faolit și suprafața de tăiere a faolitului este mai neuniformă și cu asperități. Nisipul trebuie să conțină maximum 10% substanțe solubile în acid clorhidric 22 %.

Tabela 22 cuprinde rețetele folosite la fabricarea faolitului de diferite mărci.

TABELA 22

Rețeta faolitului de diferite mărci (părți în greutate)

Componenți	Marca A					Marca T		Marca P	Chit de faolit
	pentru foi		pentru țevi		pentru produse presate	pentru foi	pentru țevi	pentru produse presate	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rășină rezolică	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Azbest antofilitic	95	123,5	152	167	95	—	—	—	50
Azbest crizotilic	5	6,5	8	8	5	20	16	35	—
Grafit măcinat	—	—	—	—	—	80	104	—	—
Nisip	—	—	—	—	—	—	—	135	—
Stearină	—	—	—	—	3	—	—	3	—
Raportul dintre rășină și umplutură	1:1	1:1,3	1:1,6	1:1,75	1:1,03	1:1	1:1,3	1:1,73	1:0,5

După cum se vede din tabela 22, rețeta faolitului depinde nu numai de marca faolitului, ci și de utilizarea sa și metoda de prelucrare în produse finite. De exemplu, în cazul fabricării tuburilor se mărește cantitatea de umplutură. În masa de faolit destinată pentru presarea produselor, se adaugă stearină (pentru a evita posibilitatea lipirii masei de pereții formei de presare și pentru ușurarea procesului de presare).

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de stearină introdusă nu depășește de obicei 3% din cantitatea rășinii încărcate.

Procesul tehnologic [1]) de fabricare a faolitului cuprinde următoarele operații principale:

1. Amestecarea rășinii și a umpluturilor (obținerea masei de faolit brută).
2. Obținerea foilor, tuburilor și a altor produse.
3. Întărirea produselor brute de faolit.
4. Prelucrarea mecanică a produselor și tuburilor.

Unele produse (de exemplu tuburile etc.), după prelucrarea mecanică se acoperă cu lac și se supun unei încălziri suplimentare pentru întărirea peliculei de lac.

Amestecarea rășinii cu materialele de umplutură este una din cele mai importante operații, de care depinde în mare măsură calitatea produselor obținute, în special rezistența lor la acizi. Amestecarea bună constă în repartizarea uniformă a rășinii în umplutură, în impregnarea în profunzime și acoperirea corespunzătoare a umpluturii cu rășină. Operația de amestecare se face de obicei în malaxoare cu palete în formă de Z, apoi pe valțuri. Amestecarea masei în malaxor durează 60 min la temperatura de 50—60 °C.

Ca și la fabricarea prafurilor de presare, în timpul amestecării, o dată cu impregnarea umpluturii cu rășină se produce și condensarea ulterioară a fenolului cu formaldehida, îndepărtarea substanțelor volatile și policondensarea parțială (trecerea rășinii în stare infuzibilă și insolubilă). Acest lucru este confirmat de faptul că conținutul de fenol liber scade de la 19% (în rășină) pînă la 5,8—7,3% (în masa de faolit brută). Fenolul liber joacă rolul de plastifiant al masei brute de faolit și ușurează prelucrarea acesteia. Îndepărtarea unei cantități prea mari de substanțe volatile din masa de faolit și policondensarea rășinii în timpul amestecării, provoacă mărirea rigidității.

Regimul de amestecare ca și rețeta, depind într-o măsură oarecare de utilizarea masei brute. De exemplu, la fabricarea foilor de faolit conținutul de fenol liber trebuie să fie de maximum 5,3—7,8%; la fabricarea masei pentru tuburi din faolit marca A — maximum 9%, iar din faolit marca T — maximum 8%.

[1]) Tehnologia a fost elaborată de M. K. Amusin.

Scanned with OKEN Scanner

Scăderea temperaturii de amestecare sub 50—60 °C, duce la creșterea viscozității rășinii și la o pătrundere insuficientă a acesteia în porii umpluturii. Cu creșterea temperaturii scade conținutul remanent de substanțe volatile în masă, crește cantitatea de rășină trecută în stare infuzibilă și insolubilă și prin urmare se obține o masă mai dură.

Durata de amestecare în malaxor are o mare influență asupra indicilor fizico-mecanici ai faolitului. Durata optimă de amestecare este egală cu 60 min. În cazul măririi duratei de amestecare pînă la 90 min, rezilienta specifică scade cu 30—40%.

La vălțuire ca și la amestecare în malaxor, un rol mare îl are temperatura valțurilor (temperatura cilindrului anterior trebuie să fie egală cu 70—90 °C, iar a cilindrului posterior cu 20—30 °C, fricțiunea cilindrilor fiind egală cu 1 : 1,5), precum și durata de vălțuire care se stabilește în funcție de duritatea necesară a masei. Această diferență mare între temperaturile cilindrilor anterior și posterior este condiționată de faptul că masa de faolit se lipește mai bine de suprafața fierbinte și se scoate mai ușor de pe cilindrii reci. Creșterea temperaturii cilindrului anterior peste limita stabilită provoacă formarea unei pelicule solide pe suprafața sa. Scăderea temperaturii înrăutățește condițiile de impregnare și tăiere a masei. Afară de aceasta, la temperatură scăzută se obțin foi cu suprafața ondulată.

Durata de vălțuire are de asemenea o importanță mare și determină calitatea produsului finit. În cazul reducerii duratei de vălțuire se obțin foi de faolit poroase cu o greutate specifică scăzută, iar în cazul măririi duratei de vălțuire se obțin foi de faolit mai compacte însă dure.

Mai jos se dau condițiile tehnice pe care trebuie să le îndeplinească foile de faolit :

Greutatea specifică, gf/cm^3	1,55—1,8
Conținutul de umiditate maximum, %	4,6
Conținutul de fenoli liberi, maximum, %	9
Conținutul de formaldehidă, maximum, %	2
Gradul de polimerizare (cantitatea de substanțe solubile în acetonă), minimum, %	96

Foile obținute pe valțuri se trec pe o presă cu melc (pentru obținerea tuburilor), pe un calandru (pentru obținerea foilor cu un anumit calibru) sau pe o presă hidraulică (pentru

Scanned with OKEN Scanner

presarea diferitelor produse). Foile finite, tuburile sau formele de presare cu piesele presate se trec în camera de polimerizare pentru întărire (fig. 38).

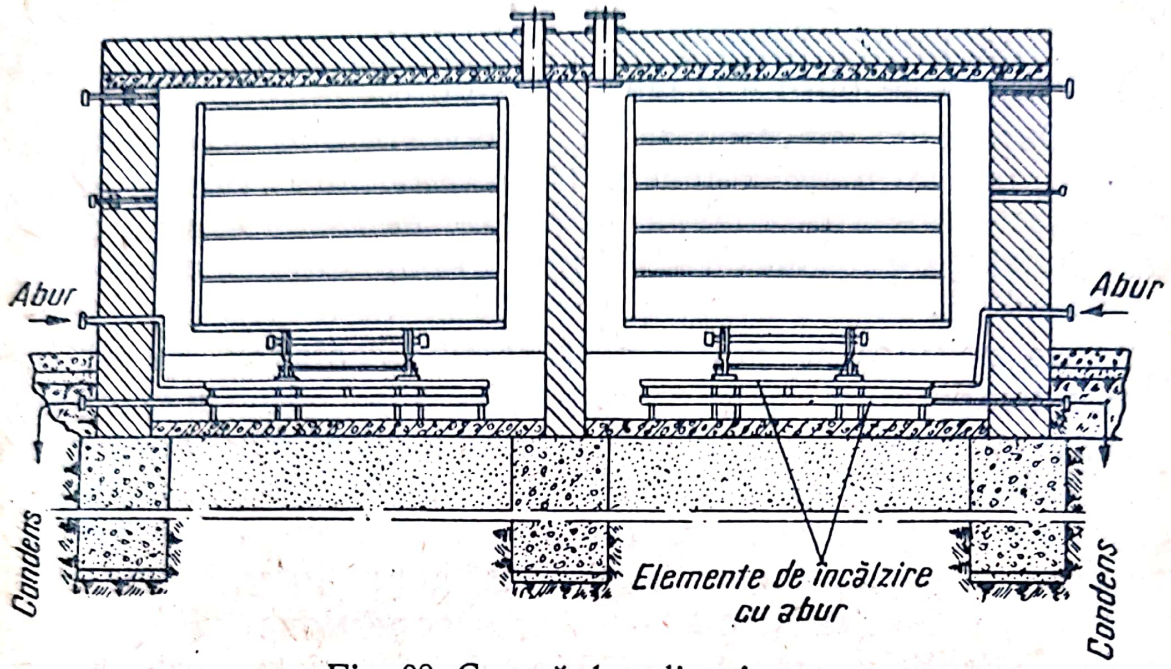


Fig. 38. Cameră de polimerizare.

În fig. 39 este reprezentată schema de fabricare a faolitului. Rășina rezolică fenol sau crezol-formaldehidică din rezervorul de depozitare *1*, se trece în dozatorul *3* cu ajutorul pompei, de unde prin curgere liberă se trece în malaxorul *4* cu palete în formă de Z. Tot în acest malaxor, cu ajutorul unui cărucior sau cu un palan electric se introduce azbest afînat și grafit. Malaxorul se încălzește cu apă caldă introdusă în mantaua malaxorului cu ajutorul pompei centrifuge din fierbătorul *2*. Pentru o amestecare mai bună, la fiecare 10 min se schimbă direcția paletelor în malaxor. După 60 min se întrerupe amestecarea și masa brută se trece pe valțurile *5*. Procesul de vălțuire se desfășoară cu micșorarea treptată a spațiului dintre cilindri (cu 1 mm/min). În cazul fabricării foilor, vălțuirea se face pînă cînd între valțuri nu mai există exces de masă. După aceasta, masa se taie cu ajutorul unui cuțit. Dacă masa este destinată pentru fabricarea tuburilor, ea se trece prin valțuri cu un interstițiu de 1 mm, de 2 pînă la 5 ori.

Masa vălțuită de faolit trece pe calandrul *6* sau pe presa cu melc *9* (sau pe o presă obișnuită). De obicei calandrarea se face imediat după vălțuire, fără ca foile să se răcească sub 30 °C față de temperatura ei de întărire.

Înainte de calandrare, semifabricatele de foi obținute pe valțuri se presară cu talc sau cu praf de faolit. Temperatura

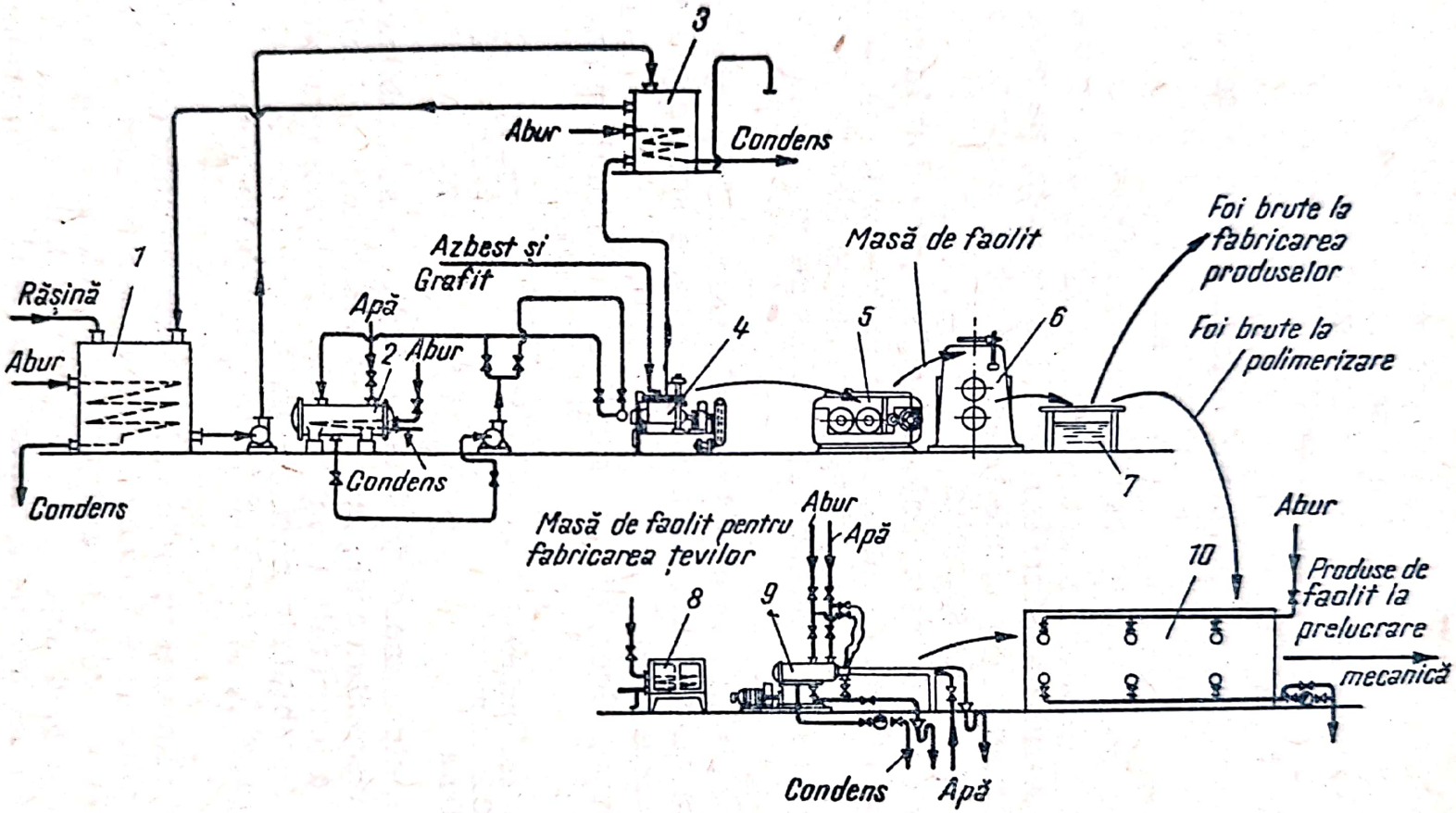


Fig. 39. Schema de fabricare a faolitului :

1 — rezervor pentru depozitarea rășinii ; *2* — fierbător ; *3* — dozator gravimetric ; *4* — malaxor ; *5* — valțuri ; *6* — calandru ; *7* — masă ; *8* — termostat ; *9* — presă cu melc ; *10* — cameră de polimerizare.

valţurilor calandrului trebuie să corespundă cu temperatura încăperii. Viteza de rotaţie a celor trei cilindri ai calandrului este egală (12 rot/min).

Calandrarea se face cu micşorarea treptată a spaţiului dintre valţuri : la început foaia se trece printr-un interstiţiu de 20 mm, apoi înainte de fiecare trecere succesivă interstiţiul se micşorează cu 3—5 mm. Interstiţiul final dintre cilindri se stabileşte în funcţie de grosimea necesară a foii.

După calandrare, pe masa *7* foile obţinute se taie cu cuţitul pînă la dimensiunile necesare după şabloanele corespunzătoare şi apoi se trec pe cărucioare etajate în camera de polimerizare *10*. În caz de necesitate, masa se încălzeşte în prealabil în termostatul *8* la 50—60 °C timp de 30 min. În cazul unei încălziri mai îndelungate, pe suprafaţa masei se formează o peliculă întărită, fapt care complică considerabil procesul de şprituire.

O parte din foi se ambalează în lăzi şi se dau în comerţ.

Pentru fabricarea tuburilor se foloseşte presa cu melc (fig. 40). În cilindrul *1* al presei cu melc se găseşte melcul *2*, care este pus în mişcare de rotaţie de un motor electric cu ajutorul pinionului *8*.

Masa pătrunde în cilindrul *1* al presei prin pîlnia de încărcare *7* şi cu ajutorul melcului *2* se trece spre capul *4*, în care se găseşte duza *3* şi dornul *9*.

În timpul lucrului se menţine următorul regim termic, în °C :

Masa încărcată	50—60
Corpul maşinii	60—70
Duza	70—80

Temperatura masei în limitele indicate se stabileşte în funcţie de viscozitatea ei ; masa cu o viscozitate mai ridicată se extinde la temperaturi mai ridicate. Creşterea temperaturii peste limita stabilită pentru fiecare marcă duce la întărirea rapidă a masei în maşină şi la formarea unei pelicule solidificate.

Cilindrul presei cu melc se încălzeşte cu abur saturat sau cu apă supraîncălzită introdusă în mantaua *5*. Agentul de încălzire se introduce prin distribuitorul *6*. Evacuarea condensatului sau a apei supraîncălzite din mantaua cilindrului şi capul maşinii se face pe la partea interioară a cilindrului. În unele cazuri, pentru încălzirea melcului, în interiorul axului său se introduce suplimentar abur saturat sau apă supraîncălzită.

Scanned with OKEN Scanner

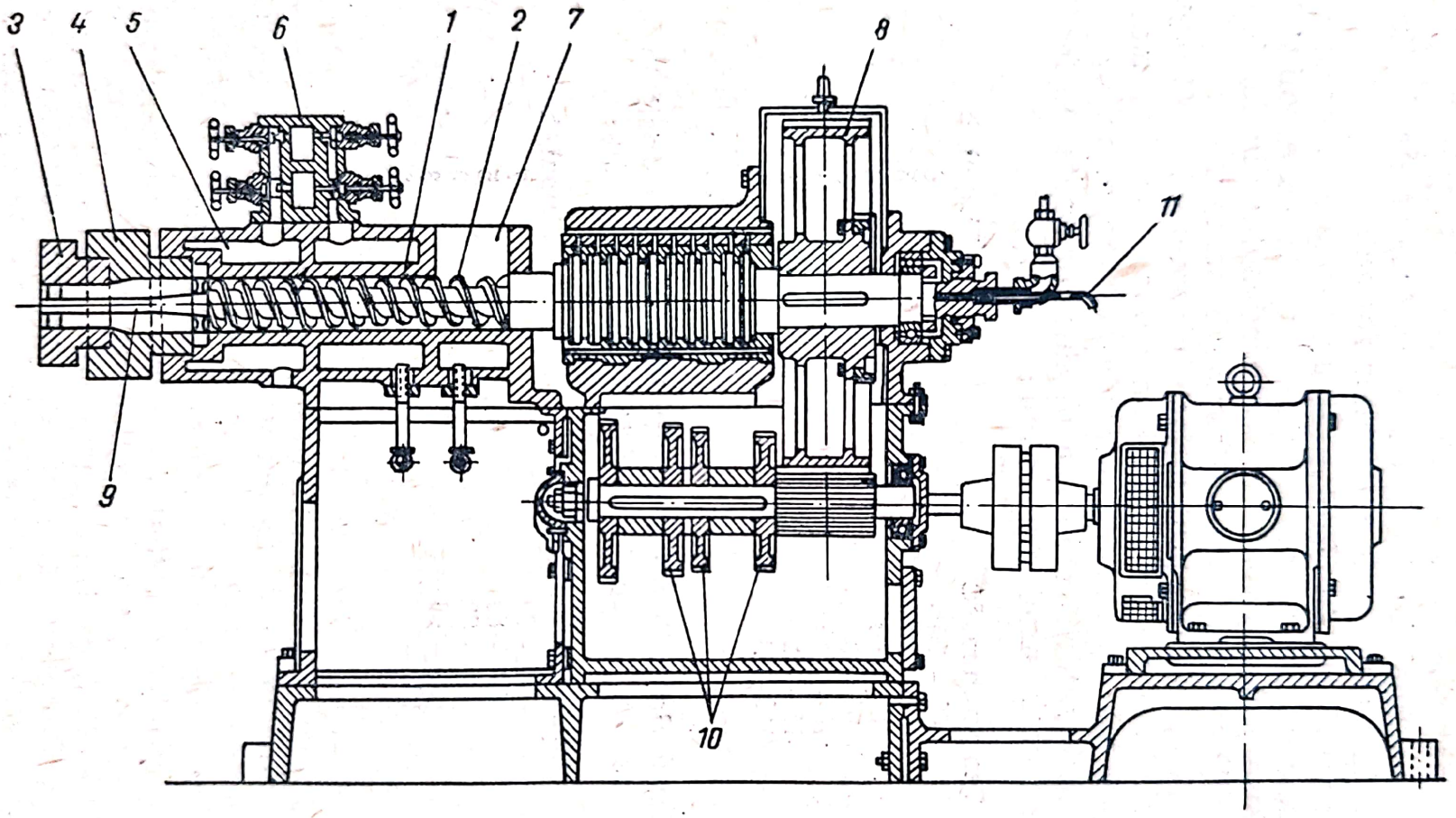


Fig. 40. Presă cu melc pentru fabricarea țevilor de faolit:

1 — cilindru ; *2* — melc ; *3* — duză ; *4* — cap ; *5* — manta ; *6* — distribuitor ; *7* — pîlnie de încărcare ; *8* — pinion de acționare ; *9* — dorn ; *10* — pinion ; *11* — țeavă pentru evacuarea condensatului.

Scanned with OKEN Scanner

După ieșire prin presa cu melc, tuburile se taie, se bordurează, se îndoaie pentru obținerea racordurilor și a altor piese de armătură.

Procesul final de fabricare a produselor de faolit este întărirea foilor brute sau a pieselor formate.

Întărirea faolitului brut este un proces de policondensare în urma căruia rășina rezolică trece în stare solidă infuzibilă și insolubilă. După întărirea produsului din faolit brut, acesta capătă proprietățile anticorozive necesare.

Întărirea faolitului brut se face în camere de polimerizare speciale. Foile brute se încarcă în camere pe tăvi metalice presărate cu talc așezate pe rafturile cărucioarelor.

Procesul tratării termice a produselor brute de faolit în cameră se face în următorul regim :

Temperatura, °C	Timpul, h
60— 70	6
70— 80	5
80— 90	4
90—100	3
100—110	4
110—120	5
120—130	3
	30

Regimul de întărire a chitului de faolit folosit la fabricarea produselor din faolit întărit, este următorul :

Temperatura, °C	Timpul, h
60— 70	7
70— 80	5
80— 90	3
90—100	3
100—110	3
	21

După terminarea polimerizării temperatura din cameră se reduce pînă la 70 °C. La această temperatură produsele se mențin timp de 2 h. După menținere produsele se descarcă din cameră și se dirijează la prelucrarea mecanică.

Unele produse de faolit, imediat după fabricare sau pe măsura uzurii lor în timpul exploatării, se acoperă cu lac de bachelită 35—40 % pentru a mări rezistența la acizi și a reduce porozitatea. Produsele acoperite cu lac se usucă la aer, la temperatura camerei timp de 2—3 h după care pelicula de lac se întărește în următorul regim : 2 h la 60—70 °C, apoi 1 h la 70—80 °C.

Scanned with OKEN Scanner

MATERIALE ANIZOTROPE ARMATE CU FIBRE DE STICLĂ (SVAM)

În ultimul timp, industria din U.R.S.S. a început să fabrice noi materiale plastice armate cu fibre de sticlă legate între ele cu rășini sintetice. Aceste materiale se fabrică sub denumirea de SVAM (material anizotrop armat cu fibre de sticlă). Avantajele principale ale materialului SVAM sînt indicii fizico-mecanici ridicați, precum și faptul că se exclude procesul complex și cu un volum mare de muncă de fabricare a țesăturilor de sticlă (fibrele de sticlă fără prelucrare se lipesc și formează foi).

Indicii fizico-mecanici ai materialului SVAM sînt mai ridicați decît ai materialelor pe bază de țesătură de sticlă, deoarece în cazul prelucrării textile, spălarea țesăturilor de uleiuri, uscarea și alte operații produc degradarea parțială a fibrelor de sticlă. Afară de aceasta se exclude neuniformitatea întinderii fibrelor în fire toarse și împletite de țesătură, precum și îndoirea fibrelor la împletirea firelor în țesături. În acest caz, rășina sintetică care joacă rolul de liant în materialul anizotrop, are și rolul de împletire în procesele de țesut.

În tabela 23 indicii de rezistență ai materialului SVAM sînt comparați cu indicii altor materiale de construcție.

TABELA 23

Proprietățile SVAM în comparație cu proprietățile altor materiale de construcție

Materialul	Greutatea specifică gf/cm³	Limita de rezistență kgf/mm²		Reziliența specifică kgf·cm/cm²
		la tracțiune	la comprimare	
Oțel 30 HGSA	7,85	160	160	450
Oțel St-5	7,85	38—47	—	—
Duraluminiu D16	2,80	42—46	44	300
Lemn (pin)	0,55	9,4	4	—
Textolit	1,35	17—18	16	40—80
Textolit cu sticlă	1,65	25—30	—	140—180
SVAM (1:1) [1])	1,9	48—50	42	245—270
SVAM (10:1) [1])	1,9	90—95	—	—

[1]) În paranteze este indicat raportul dintre straturile longitudinale și transversale.

Pentru fabricarea materialului SVAM se folosește în special sticlă nealcalină care are o mare rezistență mecanică și o rezistență chimică ridicată, proprietăți dielectrice bune și o higroscopicitate scăzută.

Scanned with OKEN Scanner

Compoziția chimică a sticlei nealcaline folosite pentru fabricarea fibrelor de sticlă este următoarea, în % :

Silice	54	Oxid de calciu	16
Oxid de aluminiu	14	Oxid de magneziu	4
Anhidridă borică	10	Oxid de sodiu	2

Sa stabilit că rezistența materialului SVAM crește considerabil o dată cu scăderea diametrului fibrelor de sticlă. Cele mai rezistente materiale anizotrope se obțin din fibre de sticlă cu diametrul de 14—16 μ.

În tabela 24 se compară rezistența specifică a fibrelor naturale, sintetice și de sticlă. După cum se vede din această tabelă, cea mai mare rezistență specifică o au fibrele obținute din cuarț topit și sticlă.

TABELA 24

Rezistența specifică a diferitelor fibre

Materialul	Greutatea specifică gf/cm³	Rezistența specifică la tracțiune kgf/mm² / gr·sp.
Cuarț topit . .	2,20	450—360
Sticlă	2,50	100
Nailon	1,14	60—35
Bumbac	1,54	42—26
Mătase naturală .	1,25	45—24
Mătase viscoză .	1,52	40—16
Lînă	1,32	15—10

Avantajul fibrelor de sticlă constă în primul rînd în temperatura ridicată de înmuiere a acestora (peste 700 °C). Acest lucru dă posibilitatea obținerii din fibre de sticlă a unor materiale plastice armate cu sticlă, foarte rezistente la temperaturi ridicate.

O mare influență asupra tuturor proprietăților materialului SVAM o are liantul folosit care trebuie să posede o adeziune mare față de sticlă. Proprietățile adezive ale liantului sînt determinate de prezența în molecula sa a grupelor funcționale polare (hidroxilice, carboxilice, eterice, amidice și polipeptidice).

Cei mai folosiți sînt lianții pe bază de rășini carbamidice, epoxidice și poliesterice, precum și pe bază de acetali polivinilici. În ultimul timp se folosesc pe scară largă și lianții obținuți din rășini nepolare, modificate cu substanțe polare, de exemplu rășini fenol-polivinil-butiralice.

În legătură cu faptul că liantul se folosește în general sub formă de lacuri, o mare importanță o are și tipul solventului folosit și în special polaritatea sa. În afară de aceasta, de alegerea solventului depinde viscozitatea lacului și viteza de uscare. Ca solvenți se folosesc în special alcooli, eter și apă.

Scanned with OKEN Scanner

La alegerea lianților se ține seama de condițiile pe care trebuie să le satisfacă produsele din SVAM. De exemplu, pentru fabricarea produselor de mare rezistență cu indici fizico-mecanici ridicați, cu o rezistență chimică și la apă bună, ca lianți se folosesc rășinile carbamidice solubile în alcool, de tipul esterilor dimetilolureei. Materialele obținute din acești lianți se întăresc cu o viteză mai mare la presiuni scăzute de presare.

Pentru fabricarea unor produse rigide mai ieftine, cu indici fizico-mecanici destul de ridicați, se folosesc rășini ureomelaminice, solubile în apă, modificate cu acizii ligninsulfonici din leșiile sulfitice. Materialele pe bază de fibre de sticlă cu acești lianți se presează la 100—110 kgf/cm^2 și temperatura de 120—130 °C. Ei pot fi folosiți pe scară largă pentru fabricarea pieselor de construcții : panouri, uși, cercevele pentru ferestre, planșee, pardoseli, platforme etc.

Materialele folosite pentru produsele importante utilizate în electrotehnică, precum și materialele de construcție cu indici fizico-mecanici ridicați se fabrică din rășini fenolice modificate cu polivinil-butirolice, precum și din rășini epoxidice. Folosind acești lianți, se pot obține materiale armate cu fibre de sticlă care se presează la cald fără uscare prealabilă.

Proprietăți adezive superioare au lianții preparați din rășini epoxidice amestecate cu rășini fenolice sau rășini carbamidice solubile în alcooli. Materialele anizotrope armate cu fibre de sticlă, preparate pe bază de rășini epoxidice în amestec cu rășini carbamidice, au proprietăți tot atît de bune ca și materialul SVAM obținut din rășini fenol-polivinil-butiralice.

Acești lianți indicați mai sus se folosesc sub formă de soluții în acetonă, fapt care limitează oarecum utilizarea lor.

Tabela 25 cuprinde proprietățile fizico-mecanice ale materialelor SVAM fabricate cu diferiți lianți.

Procesul tehnologic de fabricare a materialelor anizotrope armate cu fibre de sticlă cuprinde o singură operație principală, obținerea furnirului de sticlă. Sticla nealcalină se topește într-un cuptor electric, apoi se introduce în filiere, din care se filează fibrele de sticlă. Cuptorul electric se găsește pe un cărucior mobil care se deplasează paralel cu axa tamburului de înfășurare. Firele se înfășoară pe tambur în spire paralele acoperind întreaga suprafață a tamburului.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 25

Proprietățile fizico-mecanice ale materialelor SVAM fabricate cu diferiți lianți (diametrul fibrei de sticlă 10 μ)

Liant (rășină)	Conținutul de rășină %	Proprietățile fizico-mecanice ale SVAM				
		Limita de rezistență kgf/mm²		Rezilienta specifică kgf·cm/cm²	Duritatea Brinell kgf/mm²	Greutatea specifică gf/cm³
		la întindere	la încovoiere			
Rășină ureo-melaminică solubilă în apă	25,0	26—30	16—30	65—94	19,9—28,4	1,69—1,86
Rășină ureo-melaminică solubilă în apă în combinație cu acizi ligninsulfonici .	26,8	30—33	26—29	134—158	20,2—27,2	1,85—1,94
Rășină carbamidică BDM (esterul dimetilolureei) solubilă în alcool în combinație cu rășină fenol-formaldehidică . .	22,5	43—45	29—39	96—113	31,9—34,7	1,74—1,72
Rășină epoxidică ED-6 cu agent de întărire . . .	22,1	45—47	41—46	292—308	27,5—31,9	1,91—1,88
Rășină epoxidică ED-6 în combinație cu rășină fenol-formaldehidică	20,0	25—26	21—22	101—123	41,5—52,3	1,83—1,79
Rășină epoxidică ED-6 combinată cu rășină carbamidică BDM (esterul dimetilolureei)	20,6	33—48	39—41	141—172	22,1—24,9	1,72—1,74

Datorită prezenței a două sisteme mobile (tamburul mobil și cuptorul electric care se mișcă pe căruciorul mobil) se poate obține pîslă de sticlă din orice număr de straturi de fibre de sticlă.

Densitatea de înfășurare a fibrelor pe tambur poate fi reglată prin schimbarea vitezei de deplasare a căruciorului.

În cazul cînd este necesar să se obțină material de sticlă încrucișat, fibrele se înfășoară pe o placă demontabilă de formă pătrată, care se fixează pe tambur. După înfășurarea

Scanned with OKEN Scanner

numărului necesar de straturi într-o direcție, placa pătrată se scoate de pe tambur, se întoarce cu 90° și se fixează din nou pe tambur, apoi se continuă înfășurarea în direcție perpendiculară pe cea precedentă.

Atît în cazul fabricării materialului cu o singură direcție, cît și în cazul obținerii materialului în cruce, o dată cu înfășurarea pe tambur, fibra se umezește continuu cu rășini introduse din pulverizatorul fixat pe cărucior. Banda formată pe tambur se taie după generatoarea tamburului și se usucă la aer. În cazul prezenței a două tambure de înfășurare, procesul poate fi efectuat continuu. În timp ce pe un tambur foaia se taie și se pregătește pentru înfășurare, pe celălalt tambur se înfășoară fibrele. Din materialul de sticlă obținut prin presare la cald, se fabrică placajul de sticlă sau produse de diferite forme.

Procesul tehnologic de fabricare a materialului SVAM, elaborat de A. K. Burov și G. A. Andreevska, asigură obținerea unor materiale plastice armate cu sticlă de mare rezistență, însă necesită îmbunătățirea aparatelor.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

RĂȘINI CARBAMIDICE ȘI PRAFURI DE PRESARE [1])

Răşinile cu azot, obţinute prin condensarea ureei, a melaminei şi a amestecurilor lor cu formaldehida (numite răşini carbamidice) au o importanţă tot atît de mare ca răşinile fenol-aldehidice. Varietatea domeniilor de utilizare a acestor răşini este determinată de rezistenţa termică mare a răşinilor carbamidice şi de proprietăţile electroizolante bune, simultan cu faptul că sînt incolore şi au proprietatea de a putea fi colorate în orice culori care sînt rezistente la lumină. Din răşini carbamidice se fabrică prafuri de presare, în special de nuanţe deschise, folosite pentru fabricarea pieselor electrotehnice, a pieselor de construcţii şi a materialelor decorative. Materialele plastice carbamidice stratificate cu hîrtie, se folosesc ca material decorativ pentru placare, în construcţia maşinilor de transport (căptuşirea interioară a vagoanelor şi a cabinelor vaselor maritime) în construcţii, în industria mobilei şi în industria prelucrătoare a lemnului. Răşinile carbamidice şi răşinile melamino-formaldehidice mixte se folosesc pe scară largă pentru lipirea şi impregnarea lemnului şi a ţesăturilor, pentru lipirea hîrtiei şi a cartonului. Din răşini melamino-formaldehidice se fabrică şi materiale de uz special, materiale plastice rezistente la arc electric. Răşinile din esterii ureei şi ai melaminei sînt insolubili în apă, dar se dizolvă în solvenţi organici şi se folosesc pentru fabricarea lacurilor şi a compoziţiilor de impregnare.

Răşini ureo-formaldehidice

Ureea sau carbamida $CO(NH_2)_2$ este o substanţă cristalină, incoloră cu punctul de fierbere de 133 °C. Se obţine din amoniac şi bioxid de carbon prin carbamat de amoniu cu separarea ulterioară a apei :

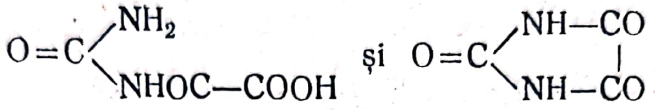
$$CO_2+2NH_3\rightarrow NH_2COONH_4\rightarrow CO(NH_2)_2+H_2O$$

[1]) Acest capitol a fost scris de E. A. Pogrebeţki în colaborare cu L. G. Petrova.

Scanned with OKEN Scanner

Ureea se dizolvă bine în apă și în alcooli. Fiind amida acidului carbonic, ureea are un caracter slab bazic și formează săruri cu acizii tari. La încălzirea soluțiilor apoase de uree pînă la 80 °C se formează sarea de amoniu a acidului carbamic, iar la încălzire peste 130 °C se produce descompunerea ureei în CO_2 și NH_3. În prezența acizilor și a bazelor hidroliza se accelerează.

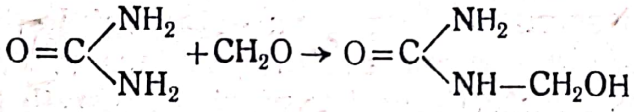
Ureea formează ușor ureide cu acizii bibazici, cu oxiacizii și aminoacizii. Cu acidul oxalic poate forma două tipuri de ureide :



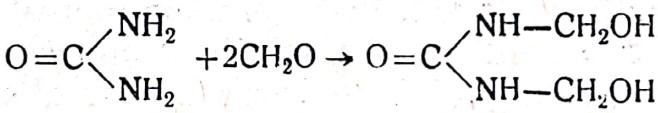
Ureea poate să intre în reacție în două forme tautomere :

I II

Cu formaldehida în mediu alcalin și neutru ea reacționează în forma I formînd mono- și dimetilol-uree :

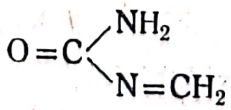


monometilol-uree
(cristale, punctul de topire 111 °C)



dimetilol-uree
(cristale, punctul de topire 121 °C)

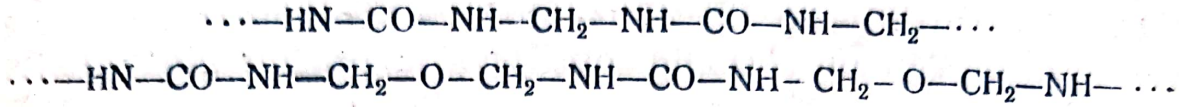
În mediu acid (la $pH < 3$) se separă apă de la metilolureea formată inițial și se obține un reziduu amorf de metilenuree polimeră cu formula generală $(C_2H_4ON_2)_n$. Solubilitatea parțială a acestui reziduu este datorită probabil prezenței metilen-ureei monomere :



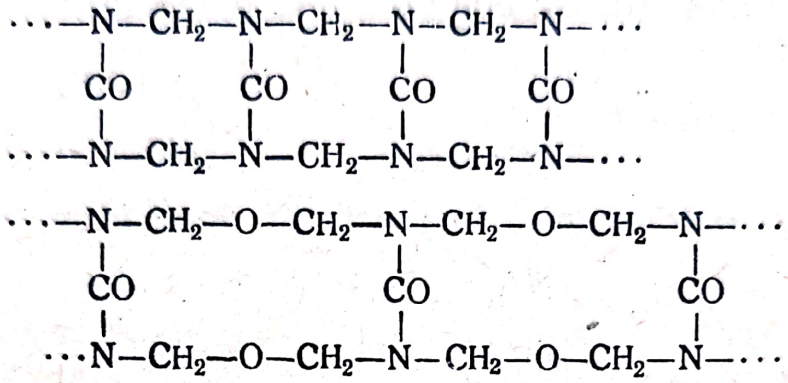
Pentru a evita formarea polimetilenureei, policondensarea ureei cu formaldehida se face în mediu slab alcalin sau neutru. În aceste condiții, produsele inițiale de condensare a ureei cu formaldehida sînt metilolureele. Procesul ulterior de transformare a acestora în produse macromoleculare, n-a fost lămurit definitiv pînă în prezent. În funcție de raportul dintre

Scanned with OKEN Scanner

uree și formaldehidă (adică de faptul dacă se formează în faza inițială de condensare a mono- sau dimetilolureei) în urma reacției grupelor metilolice cu aminele, se formează lanțuri liniare care conțin legături metilenice sau metilenesterice:



sau lanțuri cu punți corespunzătoare:



Este probabil că la întărirea rășinilor ureo-formaldehidice se formează o structură spațială sau reticulară.

Pînă în prezent problema caracterului legăturilor transversale de reticulare a moleculelor liniare nu este lămurită. Datorită termostabilității relativ mari, a infuzibilității și insolubilității, rășinile carbamidice ar putea fi incluse în grupa polimerilor tridimensionali, însă descompunerea acestor rășini sub acțiunea apei calde sau a soluțiilor apoase de acizi, precum și degradarea rapidă la încălzire în absența aerului, arată că lanțurile nu sînt destul de ramificate și că numărul de legături transversale este mic.

Mai jos sînt comparați indicii de cocsificare ai rășinilor ureo-formaldehidice și fenol-formaldehidice:

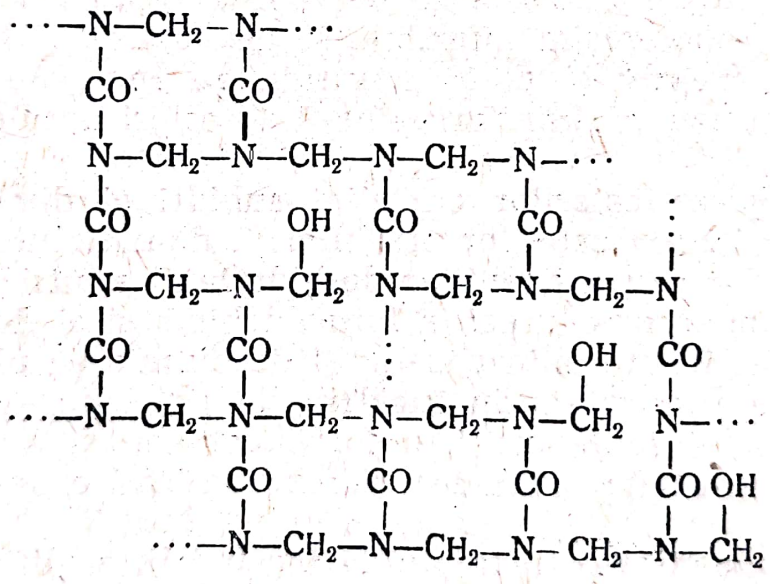
	Indice de cocsificare:
Rășină fenol-formaldehidică întărită	
rezolică	44—53
novolac	27
Rășină ureo-formaldehidică infuzibilă	14—21,5

Indicii de cocsificare mici ai rășinilor ureo-formaldehidice (mai mici chiar decît la rășinile novolac), indică predominarea structurilor liniare. Acest lucru este confirmat de datele cercetărilor proceselor de întărire a rășinilor ureo-formaldehidice prin metodele mecanice de studiere a structurii, efec-

Scanned with OKEN Scanner

tuate de G. I. Slonimski, B. M. Kovarski și S. I. Klaz. Rezultatele cercetărilor au arătat că rășina carbamidică în toate cazurile de întărire nu formează o structură reticulară stabilă, legată prin legături chimice. În același timp, cercetările rășinilor fenolformaldehidice efectuate prin aceleași metode (lucrările lui G. N. Slonimski, V. A. Karghin și L. I. Golubenkova) au permis să se stabilească că în faza a treia de întărire, fenoplastele capătă o structură relativ stabilă reticulară cu puține punți.

Stabilitatea insuficientă a rășinilor ureo-formaldehidice întărite, față de acțiunea apei calde și a soluțiilor de acizi, poate fi explicată de asemenea și prin faptul că în macromolecula spațială rămîn grupe metilolice nelegate datorită cărora structura monolită a rășinii este oarecum fragilă. Aceste locuri slabe structurale sînt atacate de apă și acizi. Aceste ipoteze sînt susținute de Hoowing care a propus o schemă a structurii rășinilor ureo-formaldehidice, în care se văd clar grupele metilolice :



Întărirea rășinilor carbamidice la rece se produce sub acțiunea acizilor organici, a sărurilor acide sau a esterilor acizi. Agenți de întărire buni sînt unii acizi grași bibazici, de exemplu acidul oxalic și acidul maleic.

Tioureea $CS(NH_2)_2$ poate fi folosită împreună cu ureea pentru obținerea cleiurilor și a materialelor asemănătoare cerurilor. Prafurile de presare preparate din rășini tioureice nu se fabrică din cauza întăririi lente a acestor rășini și a coroziunii formelor de presare.

Răşini pe bază de esteri ai dimetilolureei

Prin reacţia mono- şi dimetilolureei cu alcooli se pot obţine esteri cu structură cristalină. În continuare se dau punctele de topire ale unor esteri ai dimetilolureei :

Esterul	Temperatura de topire °C	Forma cristalelor
Dimetilic	111	aciculare
Dietilic	124	solzi
Di-*n*-propilic	95	prismatice
Di-*n*-butilic	93	aciculare
Di-*n*-amilic	84	solzi
Dibenzilic	112	aciculare

G. S. Petrov şi V. I. Itinski au stabilit că la rece esterii se obţin cu randamente mici, iar cu unii alcooli, de exemplu cu alcool butilic, esterificarea la rece nu are loc. Esterii se obţin cu randamente bune prin încălzirea dimetilolureei cu o cantitate de 10—12 ori mai mare de alcool în prezenţa unei cantităţi foarte mici de acid clorhidric care se neutralizează apoi cu hidroxid de potasiu.

La încălzirea esterilor dimetilolureei se separă formaldehidă şi parţial alcool şi se obţin la început răşini fuzibile şi solubile, apoi răşini infuzibile şi insolubile.

G. S. Petrov şi E. N. Rassadin au încercat cinci metode de obţinere a răşinilor pe bază de esteri butilici şi dimetilolureei :

1. Topirea esterilor cristalini anhidri şi dimetilolureei.
2. Încălzirea esterilor cristalini ai dimetilolureei în prezenţa acizilor sau a agenţilor deshidratanţi neutri.
3. Condensarea ureei, a formaldehidei şi a alcoolului în mediu apos, în prezenţa bazelor şi deshidratarea ulterioară a răşinilor neutralizate prin încălzire la presiune scăzută.
4. Condensarea ureei, a formaldehidei şi a alcoolului fără acizi sau baze, cu îndepărtarea continuă a apei din mediul de reacţie.
5. Condensarea în trepte, la început în mediu neutru cu cărbune animal, apoi în mediu acid şi din nou în mediu neutru.

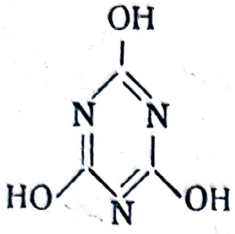
Randamentul maxim de răşină (pînă la 96%) a fost obţinut prin ultima metodă, în timp ce în cazul topirii directe a esterilor dimetilolureei, randamentul n-a depăşit 65,25%. Un interes deosebit prezintă condensarea după varianta a patra, deoarece răşinile obţinute sînt incolore şi nu conţin electroliţi, din care cauză au indici electroizolanţi ridicaţi.

Vitezele de întărire a răşinilor, obţinute prin diferite metode, sînt diferite.

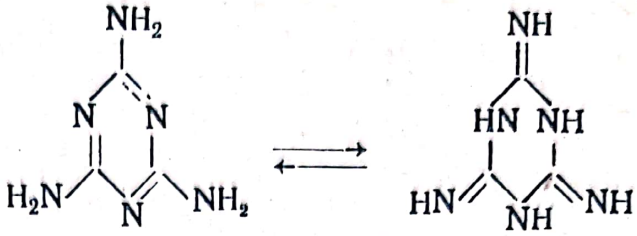
Scanned with OKEN Scanner

Rășini melamino-formaldehidice

Melamina este amida acidului cianuric

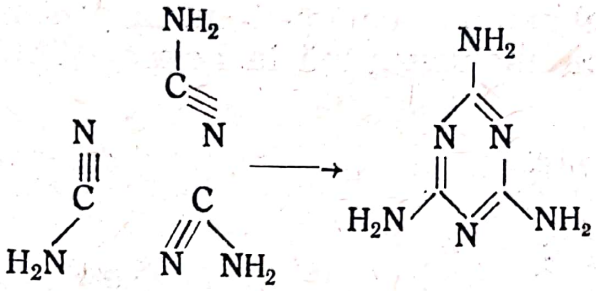


acid cianuric

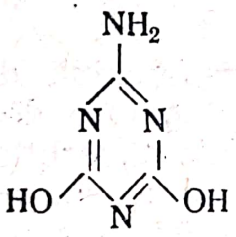


melamină
(2, 4, 6 — triamino — 1, 3, 5 triazina)

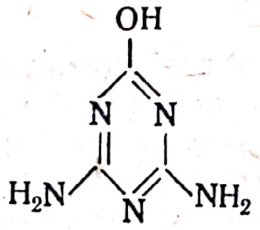
În industrie, melamina se obține prin polimerizarea cianamidei (diciandiamidei) în prezența amoniacului [1]), la cald sub presiune :



La obținerea melaminei din diciandiamidă, ca produse secundare se formează amelida și amelina :

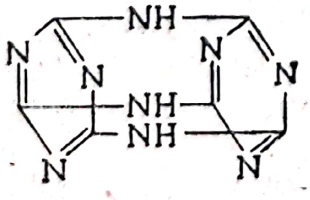


amelida
(monoamida acidului cianuric)

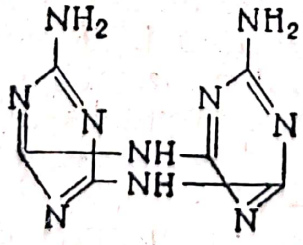


amelina
(diamida acidului cianuric)

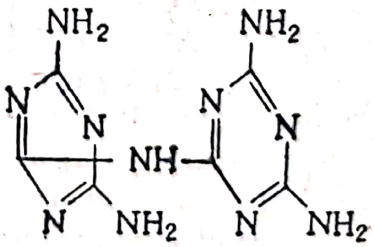
Melamina tehnică poate să conțină și produse de dezaminare : melonul, melemul și melamul ;



melon



melan



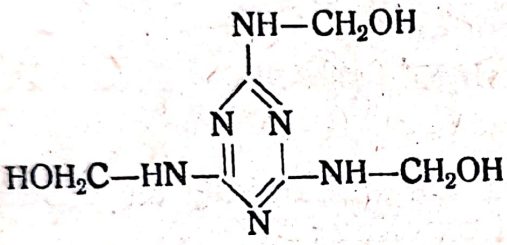
melen

[1]) În ultimul timp în SUA se folosește metoda obținerii melaminei din uree la temperatură ridicată în autoclavă.

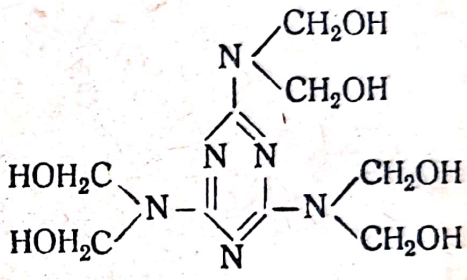
Melamina folosită pentru obținerea rășinilor trebuie să conțină o cantitate foarte mică de impurități, adică trebuie să fie aproape chimic pură.

Melamina pură este un praf alb cristalin care se topește cu distilare parțială și descompunere la aproximativ 350 °C. Melamina este practic insolubilă în apă rece și este puțin solubilă în apă caldă (în apă la fierbere se dizolvă 5—6% melamină). Melamina are un caracter slab bazic și cu acizii formează săruri.

La condensarea melaminei cu formaldehida în mediu neutru, apos sau în mediu slab alcalin se obțin derivați metilolici care pot fi separați în starea cristalină. În funcție de raportul dintre melamină și formaldehidă în acest caz se pot obține trimetilolamina și compuși cu un conținut mai mare de grupe metilolice, inclusiv pînă la hexametilolmelamină :



trimetilolmelamina



hexametilolmelamina

Primele trei molecule de formaldehidă din cele șase molecule se adiționează repede cu degajare de căldură, iar celelalte trei molecule mai încet și cu absorbție de căldură.

Derivații metilolici ai melaminei nu au o temperatură de topire determinată. Ei se dizolvă mai bine în mediu alcalin decît în mediu neutru și acid, iar în soluții apoase sînt mai stabili la *p*H=8—9. Metilolaminele se dizolvă greu în apă rece și se dizolvă ușor în apă caldă.

La încălzire, derivații metilolici ai melaminei se condensează între ei formînd rășini. Acest proces este însoțit de separarea apei și a formaldehidei. Pe măsura condensării, solubilitatea rășinilor melamino-formaldehidice scade. Simultan crește viscozitatea soluțiilor. Condensarea mai înaintată duce la separarea rășinii sub formă de gel insolubil care se întărește formînd un produs sticlos.

Deoarece melamina are trei grupe aminice reactive, rășinile melamino-formaldehidice au o structură tridimensională mai ramificată decît rășinile ureo-formaldehidice. Acest fapt determină și rezistența termică ridicată și rezistența mare la apă a acestor rășini.

Scanned with OKEN Scanner

După datele unor cercetători, în rășina melaminică solidificată, inelele triazinice se leagă între ele, în special prin punți metilen-esterice și mult mai rar prin punți metilenice. Raportul dintre punțile metilen-esterice și metilenice depinde de raportul dintre melamină și formaldehidă în amestecul de reacție, precum și de condițiile termice de întărire.

Dacă condensarea melaminei cu formaldehida se face în prezența alcoolilor, sau dacă derivații metilolici ai melaminei se tratează cu alcooli la pH<7, se obțin rășini analoge rășinilor pe bază de esteri ai dimetilolureei. La temperatura de cel mult 130—150 °C, se obțin compuși macromoleculari cu punți metilenesterice. La temperatură mai ridicată (circa 180 °C), se separă formaldehida și în rășină predomină legăturile metilenice.

Sub acțiunea alcoolilor asupra derivaților metilolici ai melaminei se obțin esteri ai metilolmelaminei, analogi derivaților corespunzători ai dimetilolureei. La condensarea ulterioară a acestora, în funcție de condițiile termice, se formează rășini care conțin legături metilolice sau metilenesterice.

METODE DE OBȚINERE A RĂȘINILOR CARBAMIDICE

Fabricarea industrială a rășinilor carbamidice a început în perioada 1918—1928. La început, s-au făcut numeroase încercări de a obține rășini carbamidice sub formă de materiale turnate transparente cunoscute sub numele de sticlă organică. Însă aceste încercări n-au fost încununate de succes, deoarece aceste materiale aveau o rezistență la umiditate insuficientă și se fisurau în condiții atmosferice variabile. Mai tîrziu, pe baza rășinilor carbamidice, au început să se prepare prafuri de presare, cleiuri și compoziții de impregnare pentru diferite materiale fibroase. Industria rășinilor carbamidice s-a dezvoltat în această direcție.

Se cunosc trei metode de sinteză a rășinilor ureo-formaldehidice ;

1. Condensarea ureei cu formaldehida în condiții care asigură obținerea dimetilolureei sau a unui amestec de di- și monometiloluree, în așa fel ca policondensarea ulterioară să aibă loc în prezența materialelor de umplutură.

2. Obținerea rășinilor prin încălzirea produselor inițiale de condensare (mono- și dimetiloluree).

3. Obținerea rășinilor prin condensarea polimetilolureei cu o cantitate suplimentară de formaldehidă în prezența acizilor.

Scanned with OKEN Scanner

În industrie se aplică în special primul procedeu : se sintetizează produsele inițiale solubile în apa de condensare a ureei cu formaldehida, apoi acestea se prelucrează în emulsii sau soluții.

O mare importanță o au rășinile melamino-formaldehidice care pot fi folosite pentru fabricarea materialelor plastice electroizolante și a cleiurilor sintetice. Rășinile melamino-formaldehidice sînt rezistente la arc electric, (au proprietatea de a absorbi descărcările electrice) și se deosebesc de rășinile ureo-formaldehidice prin faptul că produsele de presare sînt mai stabile (în ce privește dimensiunile). Pentru presarea acestor rășini în scopul obținerii produselor sînt necesare temperaturi mai ridicate. În industrie, în majoritatea cazurilor se fabrică rășini mixte melamino-ureo-formaldehidice, în diferite proporții între uree și melamină. Introducerea melaminei duce la creșterea indicilor electroizolanți, a rezistenței la apă și a rezistenței la acizi a rășinilor carbamidice.

FABRICAREA MATERIALELOR DE PRESARE UREO-FORMALDEHIDICE

Materialele de presare ureo-formaldehidice pot fi fabricate în emulsie apoasă sau prin vălțuire la cald. În industria materialelor plastice se folosește pe scară largă metoda de fabricare în emulsie apoasă prin care se obțin produse omogene corespunzătoare standardului și care dă posibilitatea organizării controlului și a conducerii procesului tehnologic.

Metoda de fabricare în emulsie apoasă a materialelor de presare ureo-formaldehidice

Procesul de fabricare a materialelor de presare după metoda în emulsie apoasă cuprinde următoarele operații tehnologice :

1. Pregătirea materiei prime.
2. Obținerea produselor inițiale de condensare (sub formă de soluție) sau a rășinii (sub formă de emulsie).
3. Amestecarea soluției sau a emulsiei cu celuloză sulfit și alte adaosuri.
4. Uscarea masei.
5. Vălțuirea (se folosește numai pentru rășinile melaminice).
6. Mărunțirea și fierberea materialelor de presare.
7. Stabilirea tipului rășinilor (formarea loturilor).
8. Granularea prafurilor de presare.

Scanned with OKEN Scanner

Pregătirea materiei prime. Pregătirea produselor inițiale folosite pentru fabricarea prafurilor de presare carbamidice, are o mare influență asupra calității materialelor de presare. Ea constă în cernerea ureei, mărunțirea celulozei și purificarea litoponului.

Cernerea ureei se face de obicei la depozitul uzinal într-o încăpere specială de pregătire a materiei prime. Se cern numai loturile de uree care conțin incluziuni străine și cocoloașe. Pentru cernere se folosesc site cu bile. Materialul se trece pe sită cu ajutorul elevatorului cu cupe prin buncărul alimentator. Transportul ureei de la depozit poate fi efectuat pneumatic.

În unele cazuri, cernerea ureei se face direct în secția de materiale de presare carbamidice ; în acest caz transportul ureei după cernere se simplifică considerabil.

Pentru desfășurarea corectă a procesului de condensare a ureei cu formaldehida, este foarte important ca formaldehida care se folosește în procesul de fabricație să fie de calitate standard și să nu conțină impurități de fier. Prezența în formaldehidă a sărurilor de fier duce la impurificarea produsului final și complică stabilirea concentrației necesare de ioni de hidrogen în timpul condensării.

Pentru a împiedica pătrunderea sărurilor de fier în formaldehidă, aceasta trebuie transportată în cisterne speciale de cale ferată.

Formaldehida cu proprietăți uniforme se obține prin amestecarea loturilor în cantitatea care corespunde unui consum necesar timp de cel puțin două săptămîni.

În cazul fabricării pe scară mare a materialelor de presare carbamidice, este rațional să se organizeze fabricarea formaldehidei direct la locul de consum.

Formaldehida se păstrează în rezervoare de aluminiu verticale, care pot fi amplasate în afara clădirii, în apropiere de secția consumatoare de formaldehidă. În acest caz depozitele se izolează și se prevăd cu serpentine pentru încălzire cu abur saturat sau cu apă caldă. Pentru a obține un produs omogen, formaldehida din rezervoare se amestecă periodic cu ajutorul unei pompe centrifuge, care se folosește simultan și pentru introducerea formaldehidei în aparatul de reacție. Depozitele se utilează cu indicatoare de nivel cu plutitor. Dacă depozitul este mare, afară de măsurarea locală a nivelului, se poate folosi măsurarea de la distanță cu ajutorul indicatoarelor de nivel piezometrice cu semnalizarea indicațiilor pe un tablou central de comandă.

Scanned with OKEN Scanner

Celuloza sulfit care se aduce sub formă de foi, se mărunțește în prealabil. Prin aceasta se obține o impregnare mai adîncă a acesteia, se reduce ciclul de amestecare în malaxorul cu două palete și se îmbunătățesc condițiile de uscare a masei. Celuloza sulfit poate fi mărunțită într-un agregat special format dintr-o mașină de tăiat (pentru tăierea preliminară a celulozei) și dintr-o moară cu cuțite. Mai rațională este măcinarea umedă a celulozei, combinată cu procesul de impregnare într-un malaxor special cu două palete prevăzut cu agitatoare cu cuțite.

După dozare și cîntărire, litoponul se încarcă pentru purificare, într-un aparat pentru emulsionare cu fund conic, în care din fierbătoare se introduce încet apă caldă. Litoponul se ridică la suprafață și cu ajutorul unui jet de apă este antrenat în recipient, iar impuritățile se depun pe fundul aparatului și se îndepărtează periodic. Recipientul este prevăzut cu un perete despărțitor filtrant care servește pentru purificarea totală a litoponului de incluziuni străine. Litoponul purificat, sub formă de suspensie în apă, se transvazează cu ajutorul unei pompe cu roți dințate, printr-un filtru presă cu cadru în care se depune pe țesătura filtrantă.

În caz de necesitate, litoponul purificat se freacă într-un dispozitiv de frecat vopsele cu un colorant și apoi, sub formă de pastă, se trece la amestecare cu ceilalți componenți.

Condensarea. Condensarea ureei cu formaldehida este cel mai important proces la fabricarea rășinilor carbamidice și a prafurilor de presare. Condensarea se poate face la temperatura de 25—40 °C, cu formarea produselor inițiale de condensare, sau la temperatura de 70—100 °C cu formarea unor produse asemănătoare rășinilor (această metodă se folosește în special la obținerea rășinilor melamino-formaldehidice sau a rășinilor ureo-melaminoformaldehidice). În ambele cazuri se folosesc aparate de reacție de construcție analogă cu capacitatea de la 1 pînă la 10 m^3.

Reactorul este un vas cilindric vertical sudat, cu fund sferic și capac, prevăzut cu manta pentru încălzirea cu apă caldă sau cu abur saturat. În partea superioară, mantaua este sudată de corp, iar în partea inferioară este legată de corp printr-o presgarnitură de etanșare.

De obicei mantaua se calculează pentru o presiune de 3 ats. Procesul de condensare se desfășoară în aparat la presiunea normală. Aparatul este prevăzut cu un agitator cu ancoră acționat de un motor electric prin reductor. Mecanis-

Scanned with OKEN Scanner

mul de acționare a agitatorului și motorul electric se montează de obicei pe capacul aparatului.

Reactorul se fabrică din oțel inoxidabil sau aluminiu, în unele cazuri se folosesc aparate de oțel emailate.

Dozarea formaldehidei încărcate în aparatul de reacție se face de obicei în dozatoare gravimetrice (vase așezate pe suprafața cîntarului la o astfel de înălțime care să asigure curgerea liberă în reactor). Umplerea excesivă a dozatoarelor gravimetrice se evită prin blocarea electrică a pompelor centrifuge care alimentează reactorul cu formaldehidă, cu ajutorul separatoarelor terminale montate pe dozatoare. Deoarece în procesul de dozare poziția dozatoarelor se schimbă, conducta care le leagă cu reactorul și pompele nu este legată rigid cu dozatorul. La dozarea unor cantități mari de formaldehidă se pot folosi contoare (debitmetre) sistem Woltmann sau Lengas.

Dozarea ureei se face cu ajutorul unui buncăr montat pe cîntar în care ureea se introduce prin transport pneumatic.

Cantitatea cîntărită de uree din buncăr se trece cu ajutorul unui alimentator cu melc în aparatul de reacție.

Factorii principali care influențează asupra proceselor de condensare a ureei cu formaldehida sînt : raportul dintre reactanți, concentrația ionilor de hidrogen (*p*H) și temperatura de condensare.

După cum au stabilit o serie de cercetători, raportul molar optim dintre uree și formaldehidă este egal cu 1 : 1,5. În cazul condensării în două faze, în prima fază se stabilește un raport de 1 : 2 între uree și formaldehidă, iar în a doua fază acest raport se reduce pînă la 1 : 1,5, prin adăugarea unei porții noi de uree. Raportul dintre uree și formaldehidă este 1 : 2 și în prima fază asigură formarea dimetilolureei. În faza a doua este posibilă separarea parțială a formaldehidei de dimetiloluree, însă datorită adăugării ureei proaspete, formaldehida separată se combină din nou cu aceasta. Avantajul condensării în două faze constă în aceea că în afară de reducerea pierderilor de formaldehidă, se previne separarea formaldehidei în fazele următoare ale proceselor de fabricație și prelucrare a rășinilor (la amestecare, uscare și presarea produselor).

În cazul condensării în două faze se formează în special derivații metilolici ai ureei și se evită formarea metilolureei nedorite, a cărei prezență duce la scăderea rezistenței la apă și a curgerii materialelor de presare. Formarea metilolureelor este favorizată și de efectuarea condensării în mediu neutru

Scanned with OKEN Scanner

sau slab alcalin. Scăderea concentrației ionilor de hidrogen duce la formarea metilenureelor. Pentru a obține la începutul procesului un mediu neutru sau slab alcalin, formaldehida inițială (datorită prezenței acidului formic formaldehida are *p*H-ul=2,8—3,6) se neutralizează în prealabil pînă la *p*H=6—8 cu alcalii, carbonați sau alte baze.

Mărirea *p*H-ului pînă la 7,4—7,8 poate fi obținută prin adăugarea hexametilentetraminei care formează cu formaldehida la 20 °C un compus cu *p*H>7. În cazul amestecării cu ureea, *p*H-ul se schimbă cu creșterea temperaturii pînă la 95 °C, apoi scade pînă la valoarea inițială (datele obținute de A. A. Vanșaid și Z. K. Naumova). La neutralizarea parțială a formaldehidei cu hidroxid de sodiu și adăugarea ulterioară a hexametilentetraminei și ureei, *p*H-ul soluției scade la cald numai pînă la mărimea care caracterizează aciditatea soluției înainte de adăugarea hexametilentetraminei. Este probabil ca în amestec cu acidul (sau cu formaldehida) hexametilentetramina să formeze săruri tampon care mențin în soluție un mediu neutru. La încălzire, sărurile tampon se descompun și *p*H-ul soluției scade treptat pînă la valoarea inițială.

Efectuarea condensării la cald însoțită de scăderea rapidă a *p*H-ului soluției creează posibilitatea gelatinizării masei, adică a precipitării produselor amorfe și insolubile de condensare. Pentru a evita gelatinizarea soluției, în timpul efectuării procesului cu folosirea compușilor tampon, se mărește cantitatea de hexametilentetramină sau se reduce cantitatea de acid oxalic din produs. Rezultate mai bune se obțin în cazul încălzirii treptate a amestecului de reacție, la început pînă la 75 °C și, după o menținere oarecare pînă la 90 °C, controlînd cu mare atenție *p*H-ul mediului. Creșterea temperaturii la începutul procesului pînă la 90 °C, chiar dacă gelatinizarea nu are loc, duce la scăderea fluidității (curgerii) materialului de presare datorită creșterii cantității de compuși cu legături metilenice.

Procesul de condensare a ureei cu formaldehida se efectuează la temperatura de 25—40 °C. La această temperatură se exclude ușor formarea gelului, se simplifică procesul tehnologic și se îmbunătățesc considerabil condițiile de impregnare a umpluturii.

După cum a stabilit pe cale experimentală A. V. Kupfer, temperatura reacției de condensare influențează asupra efectului său termic care este egal cu 64±2 kcal la 1 kg uree, la 60 °C, și cu 143±3 kcal la 100 °C. Aceasta se explică prin

Scanned with OKEN Scanner

faptul că la temperatură ridicată se produce o condensare mai înaintată.

În condiții industriale, procesul de condensare a ureei cu formaldehida se produce în felul următor.

În aparatul de reacție se încarcă formaldehida și urotropina și se ia o probă pentru determinarea *p*H-ului. La adăugarea urotropinei, se respectă următoarea variație a *p*H-ului soluției de urotropină în formaldehidă, în funcție de concentrația urotropinei :

Concentrația urotropinei în formaldehidă, %	*p*H-ul soluției
24,75	8,2
11,8	8,0
5,35	7,65
3,95	7,55

Valoarea *p*H-ului soluțiilor apoase de urotropină nu depinde aproape deloc de concentrația urotropinei.

Concentrația urotropinei în apă, %	*p*H-ul soluției
24,75	7,8
11,8	7,7
6,54	7,6
4,52	7,4

După stabilirea valorii necesare a *p*H-ului în soluție, în reactor se încarcă ureea ; amestecul se agită timp de 30—45 min, apoi se introduce o soluție de acid oxalic 10 % și se continuă agitarea încă 10 min după care se controlează din nou *p*H-ul.

Acidul oxalic este un catalizator al reacției de condensare a metilolureei care are loc ulterior în prezența celulozei sulfit. De aceea, cantitatea de acid oxalic încărcată în aparatul de reacție, se stabilește experimental în funcție de *p*H-ul extractului apos de sulfit celuloză. Pe baza practicii de funcționare a secțiilor de fabricație, s-a stabilit că la 100 părți în greutate uree trebuie să se introducă următoarele cantități de acid oxalic (părți în greutate) :

*p*H-ul extractului apos	acid oxalic
6,0	0,6 —0,65
5,5	0,55—0,6
5,0	0,5 —0,55

Dozarea materiei prime se face în greutate. Durata totală a procesului de obținere a produselor inițiale de condensare este egală cu circa 2 h. Temperatura soluției nu trebuie să depășească 35 °C. Practic este suficient să se încălzească formaldehida pînă la 40 °C, după care se poate între-

Scanned with OKEN Scanner

rupe introducerea apei de încălzire sau a aburului în mantaua de reacție. Mai jos este dat timpul de funcționare a reactorului :

	Timpul, min.
încărcarea formaldehidei	5
încălzirea pînă la 40 °C	5
încărcarea urotropinei și agitarea	15
încărcarea ureei și agitarea	40
încărcarea soluției de acid oxalic și agitarea	10
menținerea cu agitare	35
descărcarea	10
	120

Consumul de materiale în procesul de condensare pentru o tonă de prafuri de presare de aminoplaste este următorul, în kg :

formaldehidă (37%)	923
urotropină	31
uree	452
acid oxalic (10%)	26
	1 432

Amestecarea. Soluția obținută din produsele inițiale de condensare se amestecă cu umplutură și adaosuri. Ca umplutură pentru prafurile de presare carbamidice se folosește celuloza sau celuloza sulfit. În cazul folosirii altor umpluturi (făină de lemn, cîlți) nu se pot obține produse semitransparente sau colorate în nuanțe deschise. Ca adaosuri se introduc litoponul (în cazul obținerii produselor netransparente) și stearatul de zinc, un lubrifiant care ușurează scoaterea produsului din forma de presare și evită lipirea prafului pe pereții formei de presare și de asemenea mărește rezistența la apă a produselor.

În procesul de amestecare se produce condensarea ulterioară a rășinii carbamidice, ceea ce este confirmat de scăderea conținutului de formaldehidă liberă de la 3,9 pînă la 2,8 %. De aceea, respectarea regimului termic (maximum 50 °C) și menținerea unui *p*H constant (egal cu 7) în timpul amestecării, este obligatorie ca și în timpul condensării. Creșterea temperaturii și scăderea *p*H-ului duc la întărirea compoziției, ceea ce exclude posibilitatea obținerii unui praf de presare de calitate bună.

Cantitatea și proprietățile celulozei (conținutul de celuloză, *p*H-ul și umiditatea) au o influență mare asupra proceselor fizico-chimice, care au loc în timpul amestecării cu soluția de produse inițiale de condensare.

Amestecarea se face de obicei într-un amestecător cu două palete (v. fig. 34 la p. 176) la presiunea atmosferică fără încălzire sau la 45 °C. În ultimul timp s-a stabilit că este

Scanned with OKEN Scanner

rațional să se efectueze prima fază a procesului de amestecare sub vid pentru impregnarea mai în profunzime a umpluturii și pentru uscarea parțială a masei. Efectuarea procesului de uscare a masei numai în malaxoare nu este indicată, deoarece în acest scop ar fi necesară montarea unui număr mare de malaxoare de construcție specială.

În cazul efectuării într-un malaxor cu palete netede în formă de Z, celuloza încărcată trebuie să fie mărunțită.

Experiența de funcționare a uzinei de materiale plastice din Vladimirovsk a arătat că în cazul amestecării într-un malaxor cu două palete dințate (numit mărunțitor) simultan cu procesul de amestecare se produce și măcinarea umedă a celulozei. Astfel se obține o impregnare bună a umpluturii și se exclude necesitatea măcinării prealabile a celulozei.

În condiții de laborator, procesul de amestecare se face în felul următor. În amestecător, din dozatorul gravimetric se încarcă soluția de condensare, apoi se adaugă treptat umplutura (celuloza sulfit). Masa se amestecă timp de 15 min, după care se încarcă stearatul de zinc și litoponul. Pentru colorarea masei în malaxor, litoponul se introduce sub formă de pastă frecată cu colorantul.

Amestecarea tuturor componenților se face timp de 2 h la temperatura de 40—45 °C. Ciclul total al operației de amestecare într-un malaxor de 800 l este egal cu 3 h.

Într-un malaxor cu capacitatea utilă de 800 l se încarcă următoarele cantități de componenți, în kg :

soluția de condensare	660
celuloză	168
diverse adaosuri	20
	848

Uscarea. Uscarea materialelor de presare este o operație tehnologică foarte importantă, deoarece paralel cu îndepărtarea umidității din material, în procesul de uscare se continuă procesele de condensare și policondensare.

Pe baza lucrărilor efectuate de G. S. Petrov și E. A. Pogrebețki, precum și pe baza datelor obținute în industrie, s-au stabilit următoarele condiții de uscare :

1. Temperatura aerului în uscător cu agitare nu trebuie să depășească 90 °C la ieșire ; temperatura optimă medie în uscător este de 80 °C.

2. Grosimea stratului de material trebuie să fie egală cu 15—20 mm.

3. Conținutul de umiditate al aerului trebuie să fie egal cu 35—60 g/kg ceea ce se obține prin reglarea gradului de recirculare a aerului în uscător.

Scanned with OKEN Scanner

4. Viteza aerului deasupra materialului supus uscării trebuie să fie egală cu 1,2 m/s.

5. Alimentarea suplimentară cu căldură a uscătorului (prin încălzire exterioară) trebuie să se facă astfel ca temperatura suprafeței peretelui să fie egală cu 120—130 °C.

6. Înainte de ieșirea din uscător, materialul trebuie răcit pînă la temperatura de maximum 30 °C (pentru a întrerupe procesul de policondensare).

În cazul respectării acestui regim, se obține o compoziție de presare cu umiditatea remanentă de 2—3% și cu curgerea de 150—190 mm. Cantitatea de umiditate obținută dintr-un metru pătrat de suprafață a uscătorului este egală cu 1,3—1,5 kg/h.

În procesul de uscare se controlează temperatura și conținutul de umiditate al aerului la intrarea și ieșirea din uscător, temperatura pe zonele de uscare, viteza aerului și grosimea stratului de material. Simultan se determină cu ajutorul unor metode rapide, umiditatea, conținutul de formaldehidă în materialul de presare și curgerea materialului de presare.

Pentru uscarea materialelor de presare carbamidice, în prezent se folosesc uscătoare cu vid cu raclete, cu funcționare discontinuă, uscătoare cu bandă și cu turbină, cu funcționare continuă și cu încărcarea și descărcarea mecanizată, precum și cu agitarea materialului în timpul uscării. Uscătoarele cu cameră cu funcționare discontinuă nu se folosesc aproape deloc în prezent, deoarece în aceste uscătoare nu se poate menține regimul de uscare indicat mai sus. Afară de aceasta ele au o productivitate mică, necesită un consum mare de muncă manuală și nu corespund condițiilor tehnico-sanitare, deoarece personalul de deservire este nevoit să lucreze în atmosferă saturată cu vapori de formaldehidă.

În fig. 41 este reprezentat un uscător cu vid cu raclete pentru uscarea materialelor de presare carbamidice. Caracteristicile tehnice ale acestui uscător sînt următoarele:

lungimea totală, mm	7 540
diametrul interior, mm	1 252
suprafața de schimb de căldură, m^2	15
materialul corpului, arborelui și paletelor	oțel crom-nichel (arborele este placat)
turația agitatorului, rot/min	5
puterea motorului electric, kW	11,5
turația motorului electric, rot/min	950
greutatea totală a uscătorului, kg	11 200
greutatea oțelului crom-nichel, kg	4 600

Scanned with OKEN Scanner

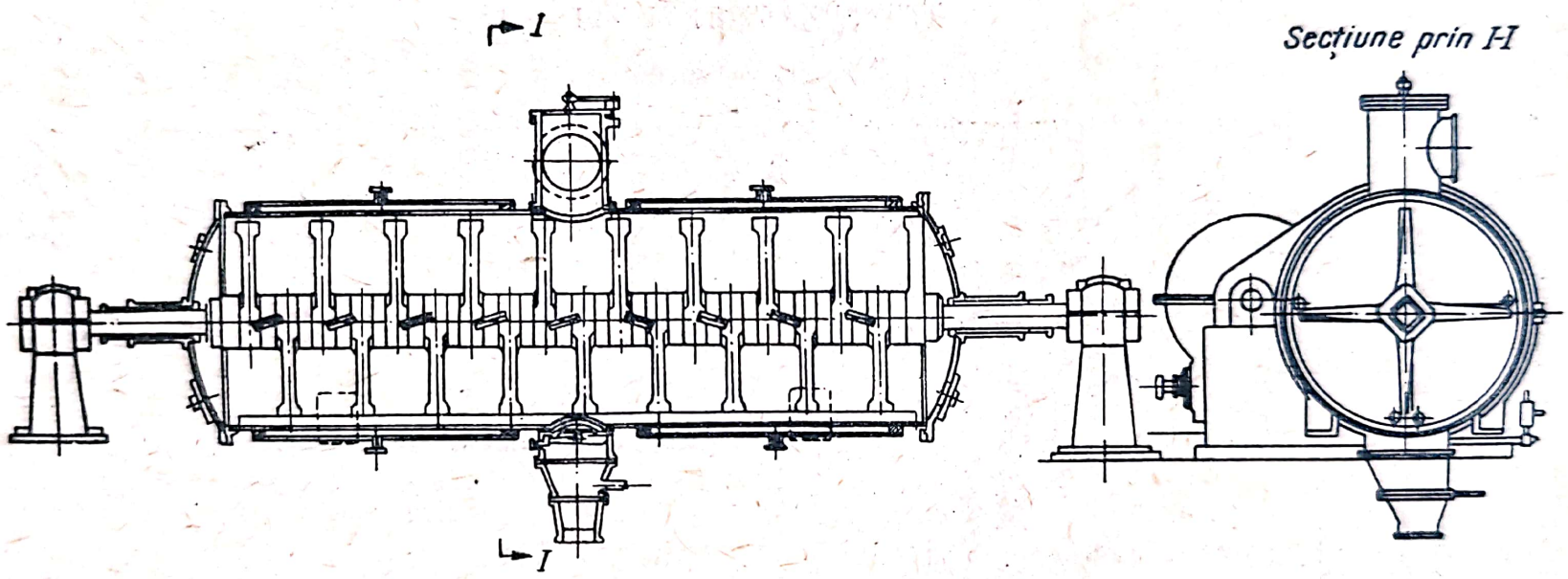


Fig. 41. Uscător cu vid cu raclete.

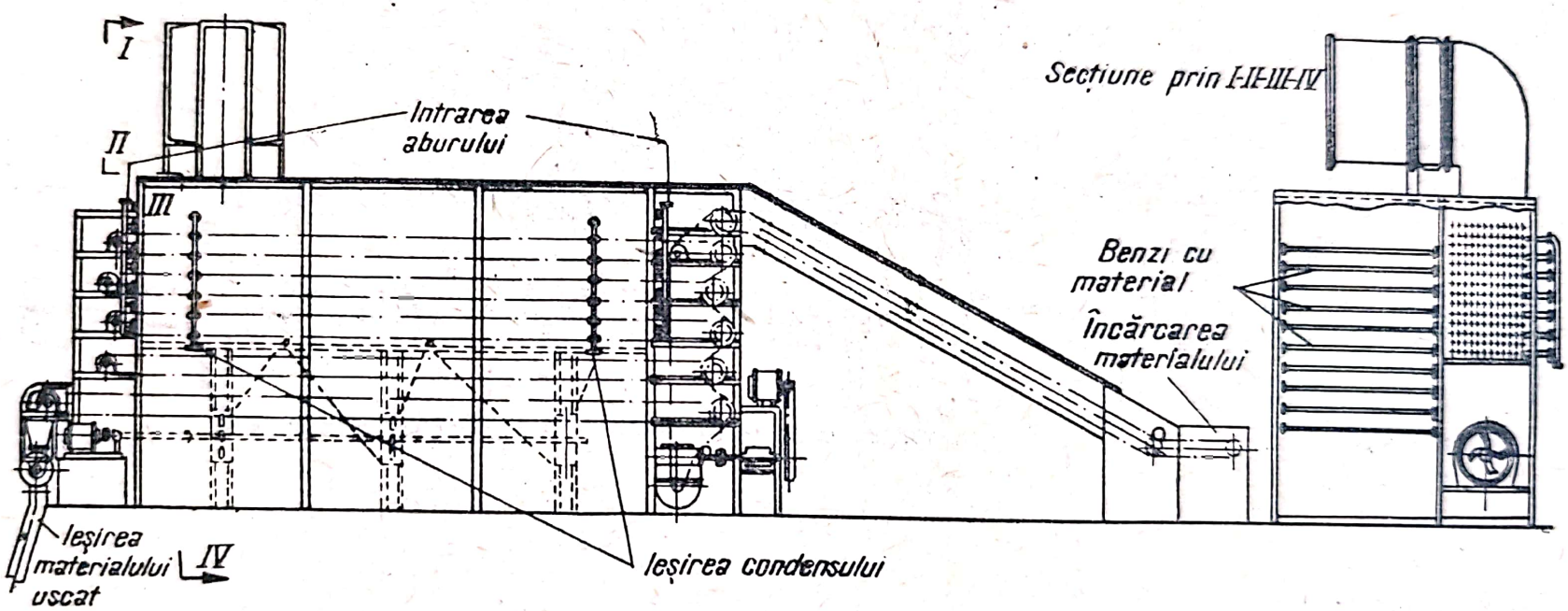


Fig. 42. Uscător cu bandă.

Avantajele uscătorului cu vid în comparație cu uscătorul cu cameră sînt următoarele : reducerea duratei de uscare, etanșeitatea, mecanizarea operațiilor de încărcare și descărcare. Dezavantajele sînt : periodicitatea funcționării și încărcarea periodică a porților, precum și descărcarea materialului legată de periodicitatea funcționării și necesitatea reglării frecvente a regimului de uscare. Defectul principal al uscătorului cu vid constă în faptul că pe suprafața sa se formează cruste de material întărit, care reduc considerabil coeficientul de transmitere a căldurii.

În fig. 42 este reprezentat ansamblul uscătorului cu bandă.

Materialul din buncărul alimentator, repartizat uniform pe toată lățimea uscătorului, cu ajutorul unui transportor înclinat, se trece pe o bandă superioară fără sfîrșit și împreună cu aceasta se mișcă de-a lungul camerei. Cînd ajunge în poziția marginală, materialul este trecut pe o bandă dispusă mai jos și apoi se mișcă pînă în partea opusă a camerei unde se varsă din nou pe banda următoare. De pe banda următoare, trecînd prin zona de răcire, materialul se varsă în buncărul de colectare pentru material uscat. Uscarea materialului în uscătoare cu bandă se face prin absorbția căldurii cedate de aer de la caloriferele cu plăci care se găsesc în exteriorul camerei, precum și prin absorbția căldurii de radiație de la serpentinele cu abur dispuse între benzi.

Schema de circulație a aerului în uscătorul cu bandă este reprezentată în fig. 43.

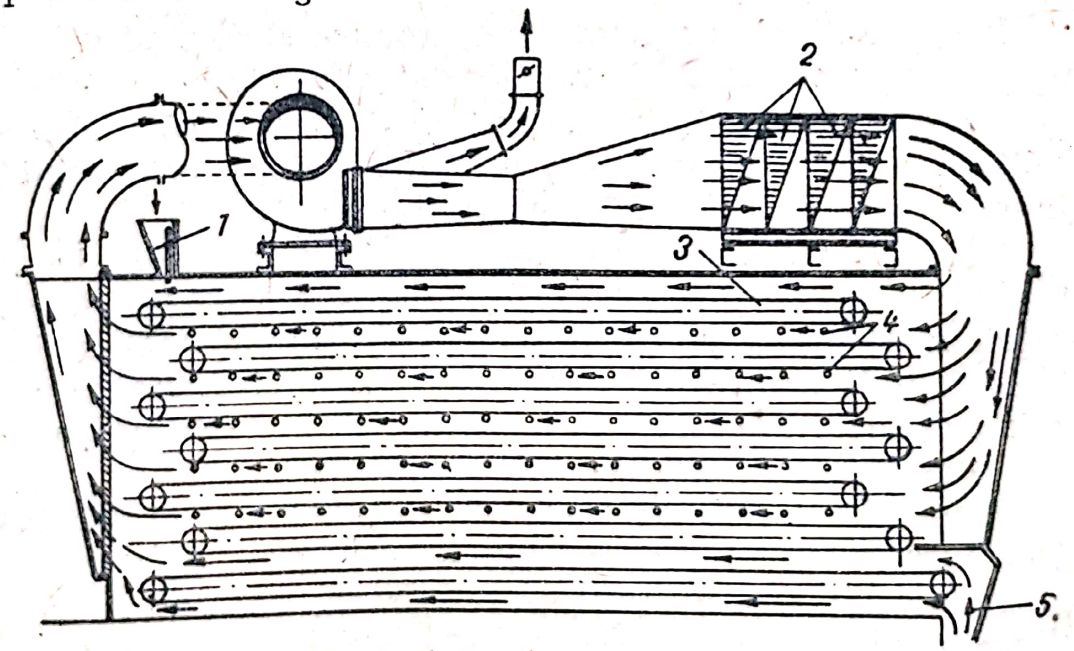


Fig. 43. Schema de circulație a aerului într-un uscător cu bandă :
1 — intrarea materialului brut ; *2* — calorifere ; *3* — bandă fără sfîrșit ; *4* — serpentine cu abur ; *5* — ieșirea materialului uscat.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 44 este reprezentat un uscător cu turbină care este format dintr-o cameră cilindrică în interiorul căreia, pe un arbore vertical *1* sînt dispuse rotoarele *2*. Concentric cu rotoarele, pe coloanele *3* legate cu ajutorul traverselor inelare *4* și *5*, sînt dispuse rafturile inelare cu sectoare *6*, care sînt prevăzute cu fante dispuse radial. În jurul acestor rafturi sînt montate serpentinele de încălzire *7*. Arborele vertical *1* al rotoarelor *2* este montat în crapodina *8* și este acționat de motorul electric *9* cu ajutorul transmisiei cu melc *11* montate în manta. Pe suportul inferior *4* este fixat un opritor inelar și roata dințată conducătoare *12*. Suportul inferior *4* și, prin urmare, coloanele *3* și rafturile cu sectoare *6* legate cu acest suport, sînt acționate de motorul electric *13* prin reductoarele *10* și un pinion angrenat cu roata *12*.

Materialul se încarcă uniform pe la partea superioară prin buncăr pe raftul superior rotativ și împreună cu acesta efectuează o mișcare de rotație în jurul axului uscătorului. Efectuînd o mișcare de rotație aproape completă, materialul este împins de racleta dispusă orizontal prin fantele radiale, pe raftul inelar cu sectoare, care se găsește mai jos, de unde materialul, efectuînd o rotație, este împins de racletă pe raftul următor. În zona inferioară a uscătorului se introduce aer rece pentru răcirea materialului. De pe ultimul raft, materialul trece în buncărul de produs finit.

În serpentinele cu abur *7* se introduce abur pentru încălzirea aerului care circulă în uscător datorită rotației rotoarelor.

Amestecarea materialului în timpul uscării îmbunătățește condițiile procesului, mărește productivitatea uscătorului și asigură o uscare uniformă a materialului.

Datorită suprafeței mai mici de răcire raportată la unitatea de volum și prezenței caloriferelor, în interiorul uscătorului, uscătoarele cu turbină au pierderi termice mai mici decît uscătoarele cu bandă. Viteza mare a aerului în uscătorul cu turbină duce la mărirea coeficientului de transmitere a căldurii, precum și a randamentului uscătorului.

Din compararea indicilor tehnico-economici ai uscătorului cu turbină, uscătorului cu vid și raclete și uscătorului cu cameră, rezultă că uscătorul cu turbină dă cele mai bune rezultate la fabricarea materialelor de presare carbamidice.

Mărunțirea. Gradul de mărunțire a prafurilor de presare și uniformitatea măcinișului lor determină într-o măsură con-

Scanned with OKEN Scanner

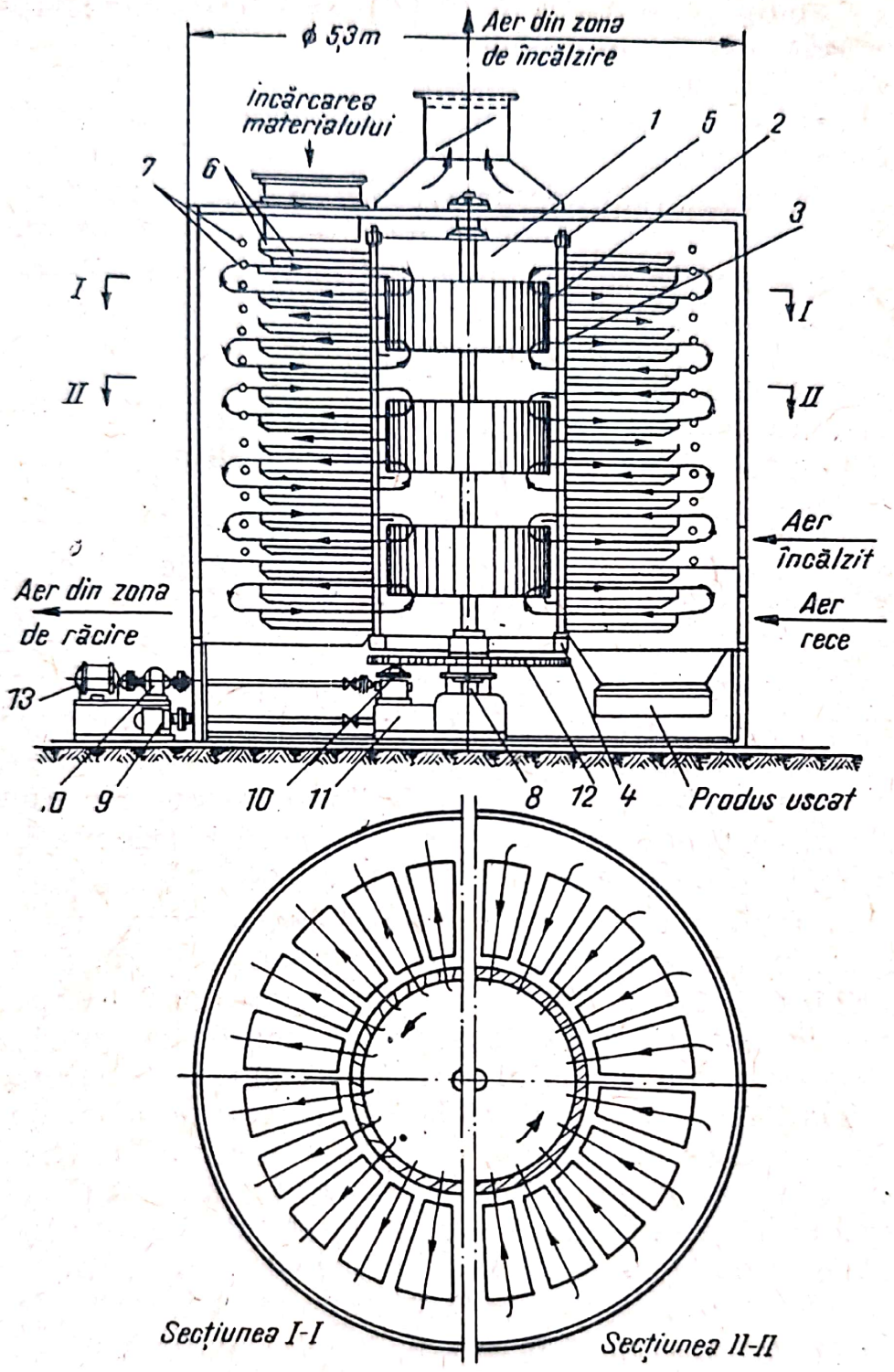


Fig. 44. Uscător cu turbină :

1 — arbore vertical ; *2* — rotoare ; *3* — coloane ; *4, 5* — suport ; *6* — rafturi inelare cu sectoare ; *7* — serpentine ; *8* — lagăr opritor ; *9* — motor electric ; *10* — reductoare ; *11* — transmisie cu melc ; *12* — pinion conducător ; *13* — motor electric.

Scanned with OKEN Scanner

siderabilă calitatea produselor de presare. Pentru diferite sorturi de prafuri de presare carbamidice s-a stabilit o finețe a măcinișului corespunzătoare unei treceri totale printr-o sită cu 800—1 200 ochiuri/cm^2.

Gradul maxim de mărunțire este necesar la fabricarea produselor transparente.

Măcinarea prafurilor de presare se face în mori cu bile sau în mori cu șoc cu funcționare continuă sau periodică.

Dintre morile cu șoc, cele mai bune sînt morile cu ciocane. În cazul folosirii acestor mori, praful finit conține cantitatea minimă de praf. Afară de aceasta, materialul se încălzește mai puțin în timpul măcinării decît în morile de tip *Perplex*. Ca agregat de măcinare pentru prafurile de presare carbamidice se poate folosi și moara cu valțuri pentru măcinat făină.

Morile cu bile, cu funcționare continuă, au o productivitate mai mare decît cele cu funcționare periodică și permit o mecanizare mai bună a procesului de măcinare. Dezavantajul principal al acestor mori este neuniformitatea materialului mărunțit obținut. După cum s-a stabilit, prafurile de presare obținute într-o moară cu bile cu funcționare continuă, au adesea conținuturi diferite de rășină și umplutură. Aceasta se datorește separării cu aer a prafurilor care are loc simultan cu măcinarea și este însoțită de separarea rășinii de umplutură.

Măcinarea într-o moară cu bile cu funcționare periodică asigură obținerea unui praf de presare omogen, precum și obținerea unor prafuri de presare cu diferite grade de finețe a măcinișului. Afară de aceasta, în moara cu bile cu funcționare discontinuă, spre deosebire de morile cu funcționare continuă, se poate face și procesul de colorare a materialului de presare. Astfel, în prezent la fabricarea prafurilor de presare carbamidice se folosesc în special mori cu bile cu funcționare discontinuă. Experiențele privind măcinarea materialelor de presare în morile indicate, au arătat că cele mai bune rezultate se obțin în cazul unui coeficient de umplere a morii (după materialul măcinat) care variază de la 0,2 pînă la 0,25, fără să se ia în considerare volumul bilelor. Aceasta corespunde unei încărcări de 80—100 kg material de presare la 1 m^3 volum total de moară cu bile (greutatea în vrac a prafului măcinat fiind egală cu 0,4 t/m^3).

Durata de măcinare necesară pentru obținerea unui praf de presare cu gradul necesar de finețe a măcinișului, variază

Scanned with OKEN Scanner

în funcție de raportul dintre greutatea materialului încărcat și greutatea bilelor, în felul următor:

Raportul dintre greutatea materialelor și greutatea bilelor	Timpul de măcinare, h
1 : 1,5	9
1 : 2,0	7
1 : 2,5	6
1 : 3	5

După cum se vede din datele arătate, în cazul unui raport de 1 : 3 materialul se macină în 5 h. În această perioadă într-o moară cu volumul de 2 m^3 se obține un praf care trece în cantitate de 85—90% prin sita cu 900 ochiuri/cm^2. Curgerea acestui praf este egală cu 160—180 mm.

Colorarea prafului de presare în moara cu bile se face cu pigmenți (la 1 t praf de presare se consumă circa 1 kg colorant). Pentru o colorare mai uniformă a prafului de presare și pentru dozarea precisă a colorantului în moara cu bile din instalația industrială se încarcă un amestec de material de presare (preparat într-o moară cu bile de laborator) cu o cantitate de colorant de 20 de ori mai mare decît cea necesară.

În cazul măcinării materialului de presare într-o moară cu bile cu funcționare discontinuă, materialul se încălzește datorită degajării căldurii prin frecarea bilelor. Dacă moara funcționează fără răcire, temperatura masei ajunge pînă la 60 °C, ceea ce este inadmisibil, deoarece curgerea prafului de presare scade. De aceea moara cu bile trebuie răcită. Astfel, folosirea morilor cu bile căptușite cu porțelan prezintă dificultăți deoarece acestea nu pot fi răcite prin perete. În afară de aceasta, în cazul folosirii acestor mori, se uzează bilele și căptușala, iar praful de porțelan pătrunde în materialul de presare.

Experiența uneia dintre uzine a arătat că în cazul măcinării în mori de oțel și în mori căptușite, cu bile de oțel, nu se observă o pătrundere vizibilă a fierului în materialul de presare. Morile de oțel pot fi prevăzute cu o manta cu apă.

Încărcarea morii cu bile cu funcționare discontinuă se face prin vid, sau prin introducerea materialului prin curgere liberă din buncărul montat deasupra morii, în care materialul se introduce prin transport pneumatic.

Descărcarea materialului din moară se face în timpul rotirii acesteia printr-o gură de descărcare cu un grătar care reține bilele și care este prevăzută cu o manta specială cu labirint care împiedică pătrunderea prafului în încăpere.

Scanned with OKEN Scanner

În unele cazuri se folosește măcinarea în două faze a materialului de presare. După uscare, materialul necolorat se macină grosier într-o moară cu ciocane, după care trece în morile cu bile cu funcționare discontinuă. Numărul de mori cu bile montate trebuie să corespundă numărului de loturi de prafuri de presare de diferite culori.

Standardizarea [1]). Pentru obținerea unui praf de presare mai omogen, se face mărirea loturilor de praf obținute din morile cu bile. Se unesc loturile de prafuri avînd aceeași culoare. În cazul unui volum mare de mori cu bile instalate și a unei producții mici de materiale de presare de o anumită culoare, loturile nu se standardizează.

Aducerea loturilor la același standard se face în tambure de amestecare, analoge celor folosite la fabricarea prafurilor de presare fenol-aldehidice. Volumul unui amestecător se alege în funcție de starea de fabricație și numărul de loturi de prafuri fabricate simultan ; amestecătoarele au culori diferite. De obicei se folosesc amestecătoare cu capacitatea de 5—20 m^3. În cazul unui coeficient de umplere a amestecătorului egal cu 0,5, cantitatea de material încărcat variază de la 1 pînă la 4 t.

Cernerea prafurilor de presare se poate face imediat după măcinare, sau după aducerea loturilor la același standard. Pentru cernere se folosesc separatoare cu aer și site vibratoare. Folosirea sitelor vibratoare este mai rațională, deoarece în timpul separării se poate produce și separarea parțială a rășinii de materialul de umplutură. De obicei se folosesc site vibratoare de cupru.

În fig. 45 este reprezentată schema de fabricare a materialelor de presare ureo-formaldehidice.

Prin rezervoarele secțiilor, cu ajutorul pompelor, (sau cu ajutorul vidului) ureea se trece într-un dozator gravimetric *1*. După cîntărire, ureea și urotropina se trec la platforma pentru deservirea aparatului de reacție. Cantitățile cîntărite de formalină, uree și urotropină se introduc în reactorul *2* în care are loc condensarea ureei cu formalină (formarea produselor inițiale de condensare). Reactorul *2* este legat cu condensatorul *4*.

După terminarea reacției, soluția de condensare se trece prin curgere liberă în filtrul *3*, de unde soluția purificată de particulele mecanice, se aspiră cu ajutorul vidului în colectorul *5*, apoi, prin curgere liberă trece în dozatorul *6*. Din

---

[1]) Operația se numește *aducere la tip*, înțelegîndu-se prin aceasta aducerea materialului de presare la valorile cuprinse în norma internă sau STAS — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

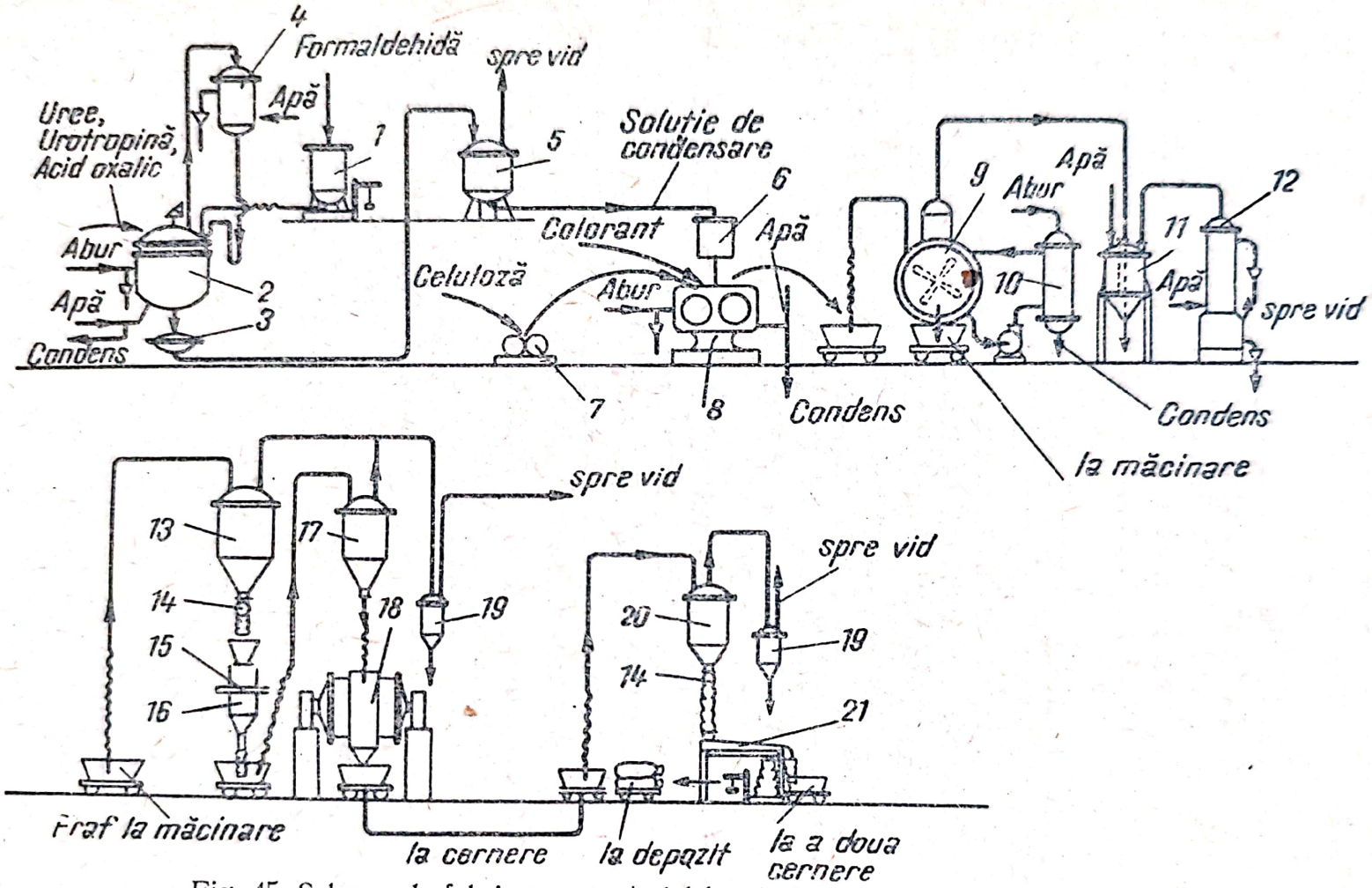


Fig. 45. Schema de fabricare a materialelor de presare ureo-formaldehidice :

1 — dozator gravimetric ; *2* — reactor ; *3* — filtru ; *4* — refrigerentascendent ; *5* — colector pentru soluție de condensare ; *6* — dozator pentru soluția de condensare ; *7* — agregat pentru măcinarea celulozei ; *8* — malaxor cu palete în formă de Z ; *9* — uscător cu vid cu raclete ; *10* — fierbător ; *11* — separator de praf ; *12* — condensator ; *13, 16, 17, 20* — buncăre ; *14* — alimentatoare ; *15* — moară cu ciocane ; *18* — moară cu bile ; *19* — colectoare ; *21* — sită.

Scanned with OKEN Scanner

dozatorul *6*, soluția se trece în malaxorul *8* cu palete în formă de Z, în care se încarcă și cantitățile cîntărite de stearat de calciu, colorant și celuloză sulfit, măcinată în prealabil în agregatul special *7*. Din malaxorul *8*, masa se descarcă în buncărul așezat pe cărucior, din care se trece în uscătorul cu vid și raclete *9*. Uscătorul *9* este legat cu separatorul de praf *11* și condensatorul *12*, combinat cu colectorul la care este racordată o conductă de vid. Pentru încălzirea uscătorului cu raclete cu apă caldă, este montat fierbătorul *10*. Circulația apei în mantaua uscătorului se face cu ajutorul unei pompe centrifuge.

Materialul uscat se descarcă din uscătorul cu raclete *9* în cărucior și este aspirat în buncărul *13*, de unde cu ajutorul alimentatorului *14* se trece în moara cu ciocane *15*. Materialul măcinat grosier se colectează în buncărul *16*, care se găsește direct sub moară și prin buncărul *17* trece la măcinare definitivă în moara cu bile *18*. Pentru purificarea aerului de praf se montează filtre cu saci. Praful din moara cu bile este dirijat pe sita *21* prin buncărul *20* cu ajutorul alimentatorului *14*. Materialul trecut prin sită trece la depozitul de produse finite, iar reziduul se recirculă la măcinare.

Alături de schema existentă de fabricare a prafurilor de presare carbamidice, în ultimul timp la uzinele de materiale plastice au început să fie aplicate metodele de fabricare în flux.

În fig. 46 este reprezentată o schemă de fabricare continuă a materialelor de presare carbamidice.

Cu ajutorul unui elevator, ureea (sau melamina) se trece în buncărul dozator *5*. Cu ajutorul pompei centrifuge, formaldehida se trece în rezervoarele de presiune *1*, de unde prin curgere liberă, se îndreaptă în dozatorul gravimetric *2*. Ureea, formaldehida și adaosurile, trec direct prin gura de trecere în reactorul *3* încălzit cu apă caldă, care vine din fierbătorul *29*. Soluția de condensare (sau rășina) obținută în reactor, trece în decantorul *6*, de unde cu ajutorul pompei *7* se trece printr-unul din filtrele *8* în dozatorul gravimetric *9*, apoi în malaxorul cu două palete *10*. În malaxor se încarcă celuloza. Dacă malaxorul este prevăzut cu agitatoare cu cuțite, celuloza se introduce sub formă de foi. În cazul folosirii unui malaxor cu palete netede în formă de Z, celuloza măcinată se introduce cu ajutorul transportorului pneumatic prin ciclon și buncărul dozator. În același timp se introduc și celelalte adaosuri. Procesul de amestecare poate fi efectuat la rece sau la cald, deoarece malaxorul este prevăzut cu o manta pentru alimentare cu apă caldă din fierbătorul *29*.

Scanned with OKEN Scanner

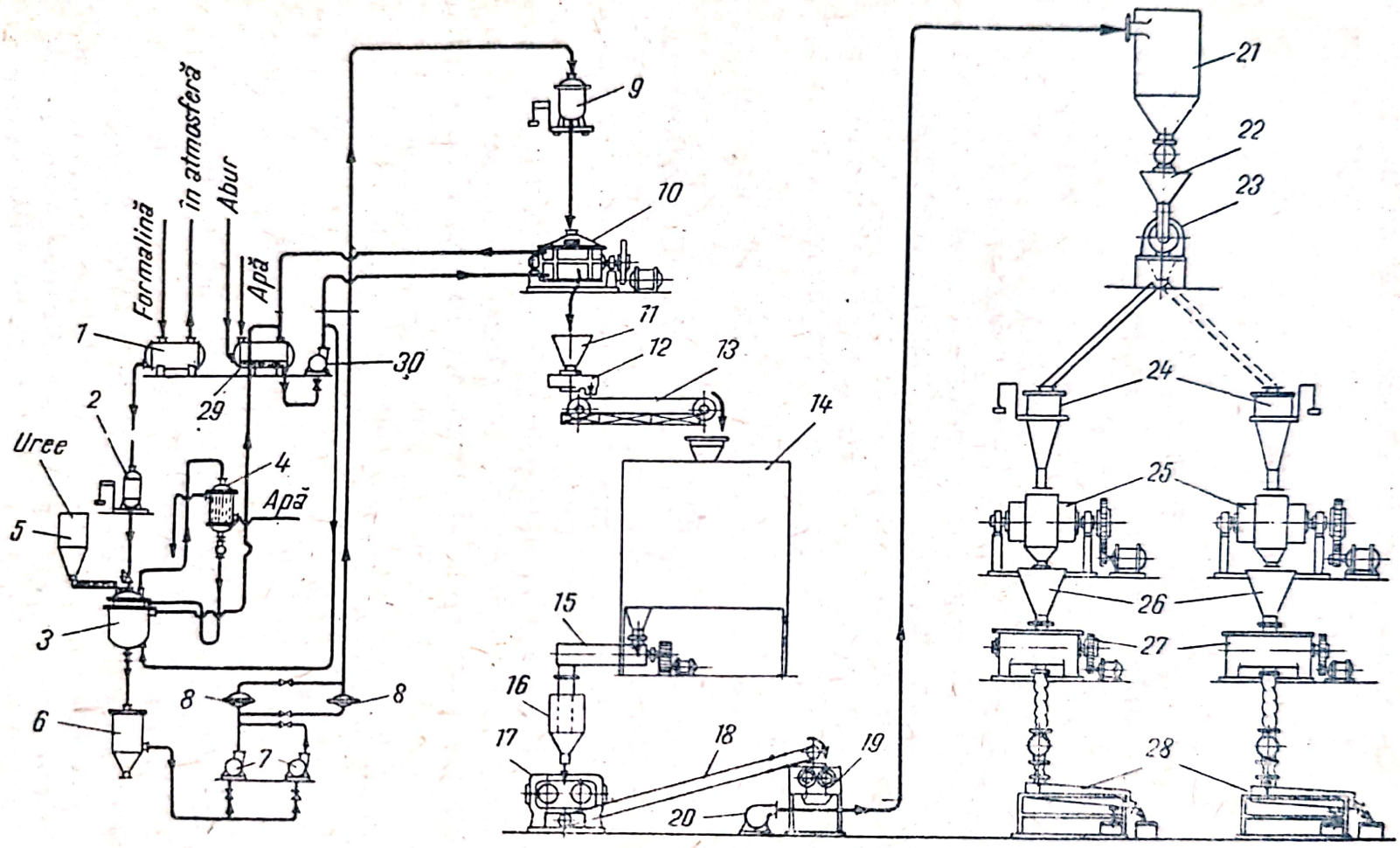


Fig. 46. Schema de fabricare continuă a materialelor de presare carbamidice:

1 — rezervoare de presiune ; *2* — dozator gravimetric ; *3* — reactor ; *4* — refrigerent ascendent ; *5* — buncăr pentru dozarea ureei ; *6* — decantor ; *7* — pompe ; *8* — filtre ; *9* — dozator gravimetric ; *10* — malaxor cu două palete ; *11* — buncăr ; *12* — alimentator cu sectoare ; *13* — transportor cu bandă ; *14* — uscător cu turbină ; *15* — melc ; *16* — buncăr ; *17* — valțuri ; *18* — transportor de răcire ; *19* — valțuri ; *20* — ventilator ; *21* — ciclon ; *22* — buncăr de dozare ; *23* — moară cu ciocane ; *24* — buncăre dozatoare ; *25* — mori cu bile ; *26* — buncăre de alimentare ; *27* — tambure amestecătoare ; *28* — site ; *29* — fierbător ; *30* — pompă centrifugă.

Scanned with OKEN Scanner

Din malaxor materialul trece în buncărul *11* și cu alimentatorul cu sectoare *12* se trece masa pe transportorul cu bandă *13* folosit pentru alimentarea uscătorului cu turbină *14*.

Fără să se modifice schema de fabricare, se poate folosi și un alt uscător cu funcționare continuă, de exemplu uscătorul cu bandă. La oricare din aceste uscătoare trebuie să se prevadă o zonă de răcire.

Materialul care iese din uscător se introduce cu ajutorul melcului *15* în buncărul *16*, din care se trece pe valțurile *17* (în cazul rășinilor ureo-melamino-formaldehidice). După valțuri, foile se trec pe transportorul cu răcire *18*, se supun unui măciniș grosier în valțuirile *19* și se dirijează cu ajutorul transportorului pneumatic (ventilatorul *20*) prin ciclonul *21* în buncărul de dozare *22*, care alimentează moara cu ciocane *23* (la fabricarea rășinilor ureo-formaldehidice, materialul trece la măcinare imediat după uscare). Apoi praful de presare trece prin buncărul dozator *24* în moara cu bile *25* prevăzută cu răcire cu apă, în care se adaugă colorantul. Prin buncărele *26* loturile de praf de presare din moara cu bile trec în tamburele amestecătoare *27*.

Materialul standard se cerne cu sita 28 și apoi se ambalează.

În fig. 46 sînt reprezentate două benzi pentru colorarea, cernerea și standardizarea prafului. În cazul obținerii simultane a unui număr mare de loturi de prafuri cu diferite colorații, numărul acestor benzi crește corespunzător.

Mai jos sînt prezentate date privind productivitatea aparatelor principale de fabricare a prafurilor de presare ureo-formaldehidice prin procedeul de fabricare în emulsie apoasă.

	Productivitatea, kg/h
reactor (capacitatea 1 m^3)	160—200
uscător cu vid cu raclete (capacitatea 4 m^3)	60
moară cu bile (capacitatea 2,5 m^3)	51

Procedeul uscat de fabricare pe valțuri a materialelor de presare ureo-formaldehidice

Principiul acestei metode constă în faptul că procesele principale de condensare a ureei (sau a altor compuși conținînd grupe aminice) cu aldehidele, se efectuează în mediu anhidru. Pe scară industrială, au fost folosite două variante ale acestui procedeu : la temperatura camerei și prin încălzire pînă la temperatura de 45—50 °C.

Scanned with OKEN Scanner

La fabricarea materialelor de presare ureo-formaldehidice prin metoda uscată fără încălzire, materia primă anhidră (ureea paraformul și adaosurile introduse — rășina gliptalică, albul de zinc etc.), după dozare se amestecă într-un malaxor cu roți alergătoare ; amestecarea se face în două faze. La început se încarcă ureea, albul de zinc, rășina gliptalică și alte adaosuri, după care amestecul se agită timp de 15 min. Apoi se adaugă paraformul și se continuă agitarea încă 15 min. Rășina obținută se trece la maturizare la 25—35 °C în camere speciale, unde se menține temperatura și umiditatea aerului constante. După aceasta, rășina se macină la început într-o moară cu ciocane, apoi într-o moară cu bile.

Pentru a obține compoziția de presare, rășină se amestecă cu umplutura (celuloza sulfit) sau alți componenți (uree, baritină, hexametilen-tetramină, ceară sintetică, litopon, rășină gliptalică, stearat de butil etc.). Amestecarea se face într-o moară cu bile timp de 1 h, după care amestecul se vălțuiește pe valțuri calde (temperatura cilindrului anterior este egală cu 85—95 °C, iar a cilindrului posterior cu 50—55 °C). Durata de vălțuire se stabilește în funcție de curgerea necesară a materialului.

Foile obținute pe valțuri se macină la început într-o moară cu ciocane, apoi într-o moară cu bile. Granulația granulelor prafului de presare nu trebuie să depășească 2—3 mm.

Dacă se folosește ca umplutură făină de lemn, aceasta după măcinarea preliminară se amestecă cu paraformul, ureea și adaosurile în moara cu bile. După agitare timp de 1,5 h, amestecul obținut se supune vălțuirii pe valțuri calde. Regimul de vălțuire este analog celui descris mai sus. Foile obținute după vălțuire se macină succesiv pe valțuri striate și în moara cu bile.

În cazul fabricării prafurilor de presare colorate, pentru a obține o colorație uniformă și pentru a evita posibilitatea descompunerii coloranților, la început se prepară un amestec de uree, paraform și făină de lemn, apoi acest amestec se omogenizează în moara cu bile adăugîndu-se totodată adaosurile și colorantul.

Vălțuirea se face la temperatura cilindrului posterior de 40 °C și a cilindrului anterior de 60—70 °C (în loc de 85—90 °C pentru prafurile incolore).

Metoda de fabricare uscată pe valțuri nu se folosește pe scară largă în industrie, deoarece materialele de presare obți-

Scanned with OKEN Scanner

nute prin această metodă nu au compoziții uniforme. Aceasta se explică în special prin faptul că procesul de formare a rășinii decurge în mare măsură în timpul maturizării masei în camere, adică fără agitare și căldura care se degajă din reacție nu se repartizează uniform, în toată masa. Acest lucru determină diferite grade de condensare a straturilor inferioare și exterioare de masă, în timp ce în straturile inferioare rășina trece în stare insolubilă, în straturile exterioare se formează numai produse inițiale de condensare.

Afară de aceasta, în cazul metodei uscate de fabricare pe valțuri, este necesar paraform standardizat a cărui obținere este dificilă în condiții industriale ; de obicei în loc de trioximetilenă se introduce un amestec de polioximetilene de diferite compoziții. Dezavantajul metodei de fabricare uscată pe valțuri este de asemenea complexitatea organizării controlului de fabricație pe faze.

S-a făcut încercarea de a înlătura dezavantajele acestei metode, prin efectuarea procesului de amestecare la 45—50 °C în aparate speciale cu funcționare continuă. De exemplu, s-au făcut experiențe de amestecare a ureei cu paraformul într-un tambur de nichel înclinat cu lungimea de 3 m și diametrul de 0,45 m. Materialul se deplasează treptat prin acest tambur, trecînd de pe un raft pe altul. În direcția opusă mișcării masei, în tambur se introduce aer cald (temperatura aerului la intrare este egală cu 70 °C, iar la ieșire cu 40 °C).

Durata de menținere a masei în tambur poate fi reglată prin schimbarea unghiului de înclinare a tamburului.

Ca aparat pentru amestecare, a fost propus și uscătorul cu turbină prevăzut cu 12 rafturi. În acest aparat, amestecul de uree, paraform și adaosuri se introduce uniform pe la partea superioară prin buncăr pe raftul superior rotativ. Efectuînd o rotație aproape completă, masa se deplasează cu ajutorul racletei dispuse orizontal, prin fantele radiale, pe raftul inelar cu sectoare dispus mai jos. Astfel, materialul trece prin toate cele 12 rafturi. Cu ajutorul unor turbine speciale, montate în interiorul uscătorului, în acesta se introduce aer cald. În uscătorul turbină s-au obținut rezultate mai bune decît în tamburul înclinat, însă nu s-a reușit totuși să se obțină prafuri de presare omogene.

Cel mai indicat este să se fabrice materiale de presare carbamidice granulate. Granularea constă în compactizarea prafului de presare pe valțuri încălzite și măcinarea ulterioară urmată de cernerea granulelor.

Scanned with OKEN Scanner

Fabricarea răşinilor ureo-formaldehidice pentru cleiuri

Alături de materialele de presare ureo-formaldehidice, în prezent se fabrică răşini ureo-formaldehidice de tip MF-17 pentru prepararea cleiurilor.

Răşina MF-17 este produsul de condensare a ureei cu formaldehida, care conţine plastifiant şi umplutură.

În fig. 47 este reprezentată schema de fabricare a răşinilor ureo-formaldehidice de tip MF-17. Formaldehida din dozatorul gravimetric *1* se încarcă în aparatul de reacţie *5* şi după determinarea *p*H-ului se adaugă o soluţie de hidroxid de sodiu

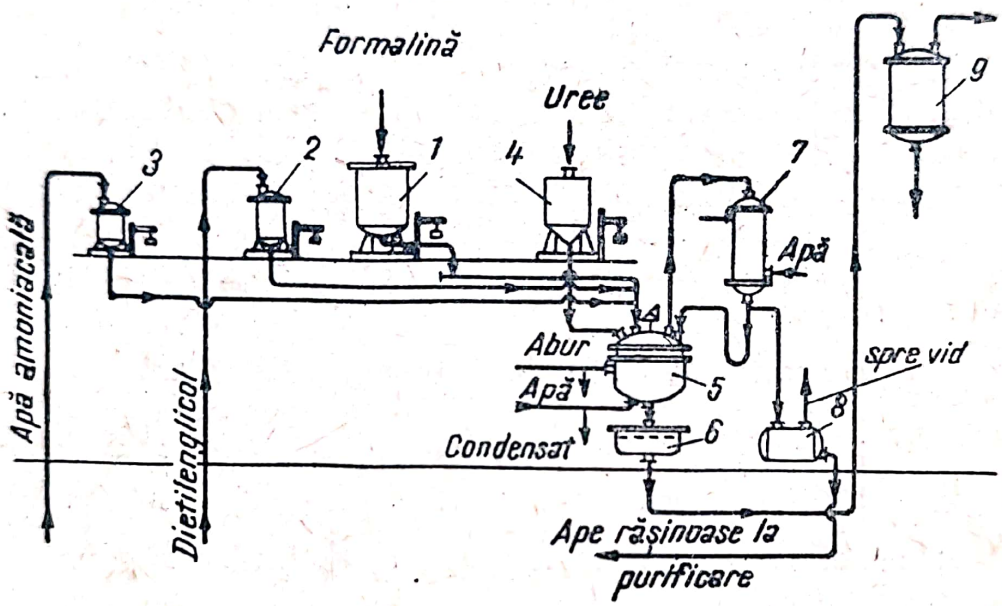


Fig. 47. Schema de fabricare a răşinii ureo-formaldehidă tip MF-17 :
1, 2, 3 — dozatoare gravimetrice ; *4* — buncăr dozator pentru uree ; *5* — aparat de reacţie ; *6* — filtru ; *7* — răcitor ; *8* — recipient de vid ; *9* — colector pentru răşină preparată.

pînă ce *p*H-ul ajunge la 4,6—5,2. Apoi cu agitatorul în funcţiune, în buncărul dozator *4*, se introduce întreaga cantitate teoretică de uree, după care prin trecerea aburului în mantaua reactorului amestecul se încălzeşte pînă la fierbere cu refrigerentul ascendent *7* pus în funcţiune. Condensarea se face la fierbere (temperatura 92—98 °C) timp de 1 h.

După terminarea condensării, soluţia de reacţie se răceşte pînă la 25—30 °C, după care se determină *p*H-ul care trebuie să fie egal cu 5,2—6,8 ; se adaugă apoi cantitatea teoretică de apă amoniacală şi masa se agită timp de 30 min ((*p*H-ul trebuie să crească pînă la 7,0—8,0).

Uscarea răşinii se face sub vid parţial, la 100—180 mm col. Hg în acelaşi reactor *5* legat cu răcitorul *7* şi cu tamponul de vacuum *8*. Reactorul se încălzeşte cu abur pînă la 50—70 °C

Scanned with OKEN Scanner

timp de 20—25 min, după care se continuă uscarea pînă cînd indicele de refracție al rășinii ajunge pînă la 1,476—1,515. Indicele de refracție se determină la fiecare 30 min în decursul primei ore de la începutul uscării, apoi după fiecare 10 min. Simultan se controlează cantitatea de apă distilată în timpul uscării, care trebuie să fie egală cu 75—80% din cantitatea apei conținute în formalină.

După terminarea uscării rășinii, se oprește sistemul de vid și sub agitare se încarcă în reactor dietilenglicol din dozatorul gravimetric *2*. Amestecul se încălzește pînă la 92—98 °C, se menține la această temperatură 30 min, apoi se răcește pînă la 25—30 °C.

În cazul fabricării rășinii cu umplutură, în aparat se încarcă făină de lemn din buncăr și se agită conținutul aparatului timp de 15—40 min la 25—30 °C. Rășina preparată se aspiră prin filtrul *6* în colectorul *9* și apoi se toarnă în butoaie de lemn sau butoaie de oțel zincate.

Rășina MF-17 se obține după următoarea rețetă (părți în greutate) :

Formaldehidă (37%)	270
Uree	100
Apă amoniacală (25%)	11,1
Dietilenglicol	50
Făină de lemn	20

Această rășină poate fi obținută și fără dietilenglicol și făină de lemn.

Pentru obținerea cleiului tip K-17, la rășina MF-17 se adaugă un agent de întărire înainte de folosirea cleiului. Durata de folosire a rășinii MF-17 trebuie să fie de cel puțin patru luni. Cleiurile K-17 se folosesc pentru lipirea lemnului și ca lianți pentru diferite compoziții.

Metoda continuă de obținere a rășinilor ureo-formaldehidice

Pentru a explica condițiile de trecere a fabricației rășinilor carbamidice la metoda continuă, A. M. Levin de la Institutul de Utilaje chimice din Moscova (MIHM) a studiat cinetica procesului de condensare a ureei cu formaldehida.

Condensarea s-a făcut după metoda folosită în prezent în condițiile industriale la temperatura de 35, 37 și 40 °C. Prin diferențierea grafică a curbelor cinetice s-au obținut curbele variației vitezei de condensare a ureei cu formaldehida în funcție de concentrația formaldehidei în amestecul de reacție (fig. 48).

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza datelor obținute în laborator și în condiții semiindustriale (la MIHM și la MIIMP) A. N. Levin, E. A. Pogrebețki, I. L. Derkovskaia și alții au efectuat experiențe într-un agregat cu amestec ideal, care este o coloană de funcționare continuă (v. fig. 13, p. 79). Experiențele efectuate au arătat posibilitatea realizării procesului de condensare a ureei cu formaldehida prin metoda continuă.

Fabricarea rășinilor carbamidice după schema continuă dă posibilitatea măririi de peste două ori a productivității aparaturii, precum și posibilitatea automatizării și mecanizării procesului.

În fig. 49 este reprezentată schema tehnologică a procesului continuu de fabricare a rășinilor ureo-formaldehidice, (a soluției de condensare a ureei cu formaldehida).

Din rezervorul de depozitare, formaldehida trece în aparatul *1* unde se adaugă urotropina. Din aparatul *1*, cu ajutorul pompei de dozare *2*, soluția se trece în coloana de reacție *3* cu funcționare continuă. În această coloană se introduce și ureea din buncărul *4* prin vana *5* și alimentatorul *6*.

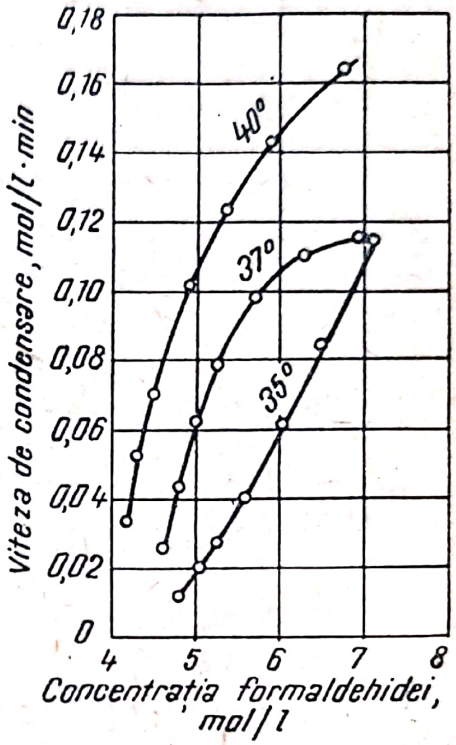


Fig. 48. Varația vitezei de condensare a ureei cu formaldehida în funcție de concentrația formaldehidei, la diferite temperaturi.

Coloana este încălzită cu apă, încălzită la rîndul său cu abur direct prin intermediul injectorului *8*. Apa caldă se introduce independent în fiecare porțiune a coloanei. Apa caldă epuizată poate fi evacuată la canalizare sau poate fi utilizată în procesul de fabricație, în alte scopuri.

Acidul oxalic se introduce din vasul *9* în a treia porțiune a coloanei cu ajutorul dozatorului *10*.

Soluția de condensare obținută din coloana de reacție se trece, cu ajutorul pompei centrifuge, în secția de fabricare a prafurilor de presare.

Această schemă a fost folosită pentru fabricarea rășinilor carbamidice utilizate pentru prepararea cleiurilor. În acest caz, procesul de condensare se efectuează în coloana *3* la temperatura de fierbere (98—100 °C).

Scanned with OKEN Scanner

Soluția de condensare obținută se dirijează la concentrare într-un evaporator, format dintr-un fierbător cu separator și pompă de circulație. Concentrarea se face sub vacuum de 300—360 mm col. Hg și temperatura de 90—95 °C. Rășina MF-17 se fabrică cu un conținut al reziduului uscat de 70%.

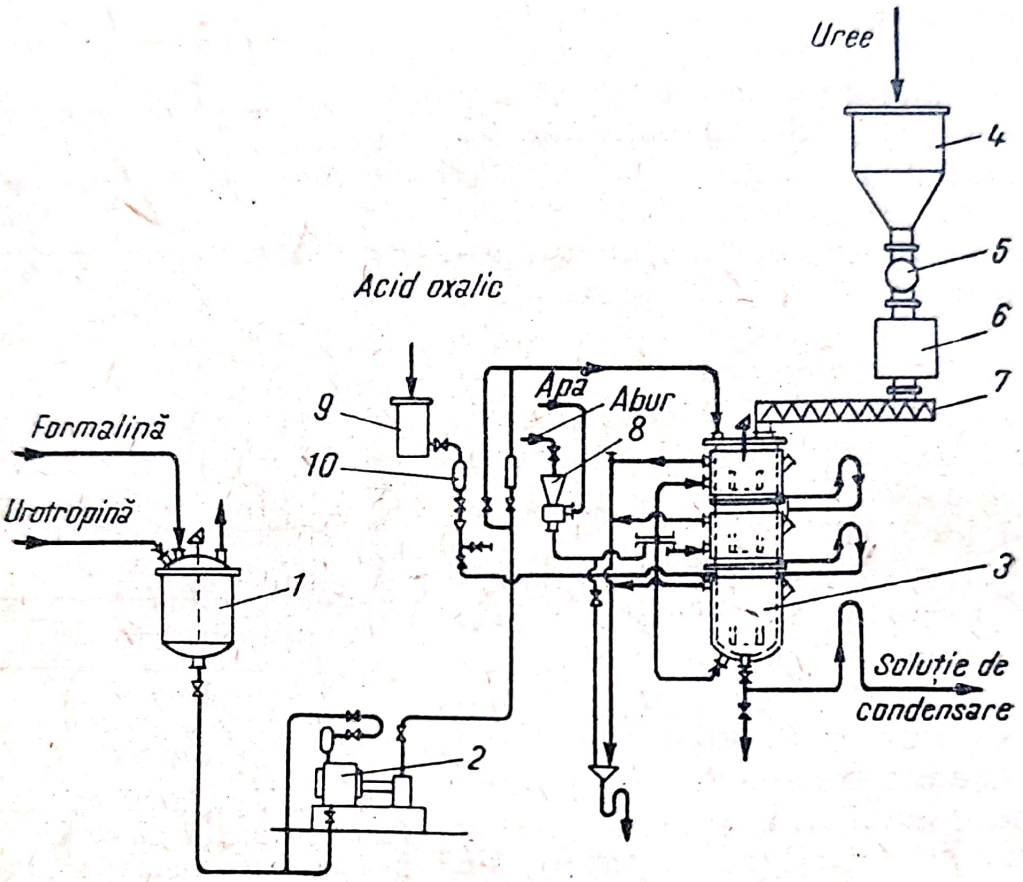


Fig. 49. Schema de fabricare a rășinilor ureo-formaldehidice prin metoda continuă :

1 — aparat pentru dizolvarea urotropinei în formalină ; *2* — pompă de dozare ; *3* — coloană cu funcționare continuă ; *4* — buncăr ; *5* — închizător cu vană ; *6* — alimentator ; *7* — melc ; *8* — injector ; *9* — vas pentru acid oxalic ; *10* — dozator de acid oxalic.

În cazul obținerii rășinilor uscate, soluția de condensare se usucă într-un atomizor care funcționează continuu. Ca agent de uscare se folosește aer încălzit cu gaze arse în recuperator pînă la 250 °C. Soluția de condensare se trece pe discul de pulverizare al atomizorului. Rășina uscată care se depune în camera uscătorului, se trece cu ajutorul transportului pneumatic în ciclonul separator, răcindu-se de la 55 pînă la 33 °C. Aerul din uscător cu temperatura de 70 °C se dirijează la purificare în patru cicloane legate în paralel, după care se evacuează în atmosferă.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul trecerii la metoda continuă de fabricaţie a răşinii MF-17 70%, consumul de abur se reduce de 1,7 ori, iar consumul de apă şi energie electrică de 2,5 ori. Se obţine o scădere considerabilă a consumului de oţel inoxidabil şi a volumului total de investiţii capitale.

În fig. 50 este reprezentată curba cinetică a reacţiei de condensare a ureei cu formaldehidă pentru fabricarea cleiului MF-17.

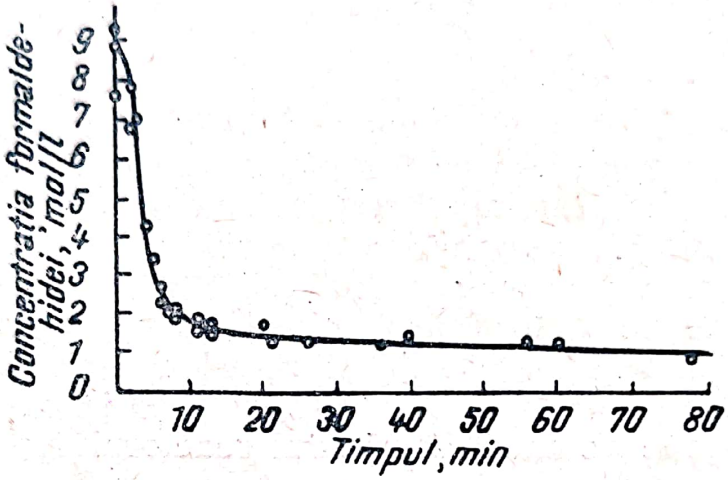


Fig. 50. Curba cineticei de condensare a formaldehidei cu ureea pentru răşină MF-17.

În cazul organizării fabricaţiei răşinilor şi cleiurilor ureo-formaldehidice, la o uzină în care se fabrică şi formaldehidă, pentru simplificarea procesului, în locul componenţilor individuali (uree şi formaldehidă), în coloana de reacţie se poate introduce o soluţie de uree în formalină, obţinută prin saturarea ureei cu formaldehidă din gazele de contact provenite din secţia de formalină.

Fabricarea „Miporei"

„Mipora" este un material poros preparat pe bază de răşini ureo-formaldehidice, care are indici termoizolanţi şi de izolaţie acustică foarte ridicaţi şi o greutate volumetrică mică (10—20 kg/m³) [1]. Pentru obţinerea miporei, emulsia apoasă de răşină ureo-formaldehidică se amestecă cu agentul spumant

---

1) La noi în ţară aceste spume de uree-formaldehidă se fabrică sub denumirea comercială de „Ampora". Livrarea materialului se face sub formă de blocuri cu dimensiunile 1 000×500×200 mm. Greutăţile specifice aparente ale Amporei sînt de 15—60 kgf/m³, în mod uzual 20 kgf/m³ — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

(o soluție de derivat sulfonaftenic purificat special) și se agită spuma, care apoi se trece în forme și se lasă să se întărească.

Procesul tehnologic de fabricare a miporei cuprinde următoarele faze :

1. Obținerea emulsiei apoase de rășină ureo-formaldehidică.
2. Purificarea spumantului sulfonaftenic și prepararea soluției apoase de agenți spumanți.
3. Obținerea spumei.
4. Uscarea spumei.

Obținerea emulsiei apoase de rășină ureo-formaldehidică. Condensarea ureei cu formaldehida se face într-un aparat cilindric de aluminiu prevăzut cu agitator tip ancoră (viteza de rotație a acestuia este egală cu 50 rot/min), legat cu un refrigerent ascendent. În aparat se încarcă formaldehidă 50%, se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu 10% pînă la *p*H=6,8—7,5 și se adaugă cantitatea necesară de uree și glicerină. După agitare, pînă la obținerea unei soluții omogene de uree, conținutul reactorului se încălzește pînă la temperatura de fierbere și după trecerea a 15 min se adaugă o soluție de acid formic 10% pentru ca *p*H-ul să ajungă la 4,0—5,0.

Condensarea ureei cu formaldehida continuă la temperatura de fierbere timp de 60—70 min și se consideră terminată cînd o probă de rășină diluată cu a cincea parte de apă, la 20 °C nu formează tulbureală. După aceasta, continuînd încălzirea amestecului de reacție, aceasta se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu 10% pînă la *p*H=6,8—7,0 ; apoi emulsia formată se răcește pînă la 30—35 °C și se toarnă în rezervorul de depozitare.

În prezent, la fabricarea emulsiei apoase de rășină ureo-formaldehidică se pot considera următoarele consumuri specifice (în tone la 1 t emulsie) :

Uree	0,232
Formaldehidă (30%)	0,774
Hidroxid de sodiu (100%)	0,0064
Acid formic (85%)	0,0003
Glicerină	0,045

Emulsia apoasă obținută se diluează suplimentar cu apă pînă ce se ajunge la o concentrație de 25—30% (exprimată în rășină uscată).

Purificarea spumantului sulfonaftenic și prepararea soluției de agenți spumanți. Pentru purificarea spumantului

sulfonaftenic comercial (GOST 463-43) se adaugă acestuia încet într-un jet subțire, la 20—25 °C, o soluție de hidroxid de sodiu 5% cu agitare continuă. După neutralizare pînă la reacție neutră sau slab alcalină, soluția se toarnă într-un vas florentin pentru separarea uleiurilor minerale. După decantare timp de 4—6 h, uleiul (stratul superior) se evacuează în canalizare, iar soluția (stratul inferior) se trece la concentrare prin evaporare. Concentrarea se face pînă cînd greutatea specifică ajunge la 1,2 gf/cm^3.

Din spumantul sulfonaftenic purificat la început se obține o soluție concentrată de agent spumant după rețeta, în %:

Spumant purificat	34,2
Rezorcină	3,0
Apă	46,3
Acid fosforic (100%)	16,5

După agitare timp de 10 min, soluția concentrată de agent spumant se amestecă cu soluția de acid oxalic 5%, preparată în prealabil și cu apa distilată. În acest caz, la 10 părți în greutate agent spumant concentrat, se iau 33 părți în greutate soluție de acid oxalic 5% și 125 părți în greutate apă distilată.

Obținerea spumei. Soluția apoasă de agent spumant preparată în prealabil se trece cu ajutorul unui transportor pneumatic într-un aparat special și după agitare timp de 3—5 min se încarcă o cantitate de trei ori mai mare (față de agentul spumant) de rășină ureo-formaldehidică în emulsie apoasă. Amestecul se agită timp de 45—90 min și spuma umedă obținută se toarnă, cu agitatorul în funcțiune, în forme prin fundul demontabil al aparatului.

Întărirea spumei. Întărirea spumei în forme se face în camere de uscare timp de 4—5 zile după următorul regim termic:

Timpul, h	Temperatura, °C
24	20—25
48	25—30
24	30—40

Accelerarea procesului de uscare prin mărirea temperaturii duce la distrugerea structurii poroase a miporei.

Schema de fabricație a miporei este reprezentată în fig. 51. Formaldehida diluată pînă la o concentrație de 30% se trece prin dozatorul gravimetric în reactoarele *9*, unde se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu 10% pînă

Scanned with OKEN Scanner

la *p*H=6,8—7 (*p*H-ul se controlează de la distanță cu ajutorul potențiometrului). Apoi în vasul *9* se încarcă glicerina și ureea măcinată în concasorul *3* agitînd continuu.

După dizolvarea ureei, amestecul de reacție se încălzește pînă la temperatura de fierbere. După 15 min de la atingerea temperaturii, se adaugă acid formic (pînă la *p*H=4,5—5) și se continuă condensarea pînă cînd proba de rășină la 20 °C nu mai formează o tulbureală cu 5 părți de apă. Atunci emulsia de rășină se neutralizează cu alcalii pînă la *p*H=6,8—7 și se răcește pînă la 35—40 °C. Emulsia răcită se scurge liber în unul din aparatele *10*, unde se diluează cu apă pînă la concentrația de 27—30 %. Soluția de lucru obținută se trece discontinuu în rezervorul de presiune *21*. De obicei se prevede o rezervă de schimb de soluție de rășină.

Spumantul sulfonaftenic tehnic din rezervorul *18* trece prin curgere liberă în neutralizatorul *16*. În acest neutralizator se introduce un jet subțire de hidroxid de sodiu 5% din dozatorul cu vid *17*. După terminarea neutralizării (se controlează după valoarea *p*H-ului), soluția de spumant sulfonaftenic trece prin curgere liberă în decantorul *15*, unde se separă în straturi timp de 6 h. Soluția (stratul inferior) separată de uleiuri (controlul prin vizor) trece în evaporatorul cu vid *14*. Stratul superior de ulei se introduce în bidoane.

Concentrarea soluției de spumant sulfonaftenic se face sub vid la presiunea de 160 mm col. Hg. Vaporii de apă din evaporator trec în condensatorul *19*, de unde condensatul se scurge în colectorul cu vid *20*. Întregul sistem este legat cu o pompă de vid. Spumantul sulfonaftenic concentrat trece prin curgere liberă în colectorul *13*, de unde prin curgere liberă se dirijează în amestecătorul *12* pentru formarea spumei. În amestecător se introduce din dozatorul *11* acid fosforic și rezorcină.

Diluarea agentului spumant se face în aparatul *24*. În acest aparat, din dozatorul *26* se introduce acid oxalic, se toarnă apă și se adaugă cantitatea necesară de soluție de spumant sulfonaftenic (amestec cu acid fosforic și rezorcină).

Soluția obținută (de agent spumant) se introduce în rezervorul de presiune *22* al aparatului pentru obținerea spumei.

Mipora umedă sub formă de spumă se obține în aparatul de obținere a spumei *29*, prevăzut cu agitatoare. De obicei se montează două aparate de obținere a spumei care

Scanned with OKEN Scanner

funcţionează alternativ. Pentru fiecare aparat de obţinere a spumei se prevăd cîte două dozatoare: unul pentru soluţia de lucru de răşină, iar al doilea pentru agentul spumant. Fiecare dozator este calculat pentru o singură încărcare a aparatului de obţinere a spumei *29*. Din aparatul *22*, soluţia de agent spumant trece în vasul de obţinere a spumei cu ajutorul transportorului pneumatic şi amestecarea acesteia cu soluţia de răşină se continuă 1,5 min. După scurgerea acestui timp, se demontează fundul aparatului de obţinere a spumei şi cu agitatorul în funcţiune, spuma de mipora se scurge cu ajutorul unui dispozitiv special, în forma *30*. Forma se aşază pe transportorul cu role *31* pe care se deplasează spre transportorul următor, dispus lîngă camera de întărire *34*. Camerele de întărire sînt prevăzute cu ventilaţie prin aspiraţie.

Întărirea miporei continuă 12 h, după care forma cu ajutorul transportorului cu role se deplasează la dispozitivul *32* unde obiectele presate se scot din forme. Cu ajutorul acestui dispozitiv spuma întărită este împinsă împreună cu fundul demontabil pe un cadru de lemn.

Cadrele se dispun într-un cărucior *33* cu ajutorul căruia se transportă în încăperea de uscare. Acest cărucior se introduce în camera *34* şi spumele se încarcă împreună cu grătarele simultan pe cele cinci etaje ale camerei. După aceasta, căruciorul se reîntoarce. Blocurile de spumă uscată se descarcă de pe partea opusă a camerei de uscare şi se transportă în încăperea pentru păstrarea intermediară a blocurilor groase. Blocurile groase de spumă obţinute se transportă în secţia de fabricare a pieselor, sau în secţia de tăiere unde se taie în blocuri subţiri cu ajutorul maşinilor speciale.

În prezent, procesul de întărire a miporei se face continuu pe un transportor care trece cu viteza corespunzătoare prin camera *34*.

FABRICAREA MATERIALELOR DE PRESARE MELAMINO-FORMALDEHIDICE

Pentru fabricarea materialelor de presare, de obicei nu se folosesc răşini melamino-formaldehidice, ci produse de condensare a melaminei şi a ureei cu formaldehida. Substanţele iniţiale se iau, în general, în următoarele proporţii: de la 2—3 moli formaldehidă la 1 mol melamină şi de la 1—2 mol formaldehidă la 1 mol uree. Condensarea se face în mediu neutru la 75—95 °C.

Scanned with OKEN Scanner

După unul din regimurile tehnologice adoptate, produsele inițiale se iau în următorul raport molar :

Melamină	1
Uree	1
Formaldehidă	3,5

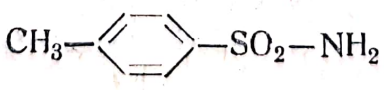
Formaldehida (sub formă de soluție 30%) se neutralizează cu hidroxid de sodiu pînă la $pH=7,0$ și apoi condensarea se face la 80 °C timp de 40 min. Rășina obținută se amestecă cu un material de umplutură (celuloză sulfit) în proporția : 40 părți în greutate material de umplutură la 60 părți în greutate rășină uscată. Masa se usucă și se mărunțește.

Compararea proprietăților produselor din materiale de presare din melamină cu produsele ureo-formaldehidice (cu același material de umplutură și în doze egale) arată că rășinile melamino-formaldehidice au o rezistență mult mai mare la acțiunea apei la fierbere și o rezistență mecanică mult mai ridicată.

În continuare se arată caracteristicile proprietăților fizico-mecanice ale materialelor de presare melamino-formaldehidice :

Greutatea specifică, gf/cm^3	1,45—1,55
Limita de rezistență kgf/cm^2	
— la încovoiere	700—1 120
— la tracțiune	400
Rezilienta specifică, $kgf \cdot cm/cm^2$	6,0
Rezistența termică după Martens, °C	140
Rezistența electrică volumetrică specifică, $\Omega \cdot cm$	10^{12}—10^{13}
Tangenta unghiului pierderilor dielectrice (la 10^6 Hz)	0,007
Constanta dielectrică (10^6 Hz)	3,5—7,6

Pentru obținerea rășinilor carbamidice cu plasticitate mare, în compoziție, în loc de uree se introduc sulfamide, de exemplu *p*-toluensulfamida :



S-a propus [1]) următorul procedeu de obținere a rășinii melamino-toluen-sulfamido-formaldehidică.

La 1 mol de melamină se iau 1,5—2 moli formaldehidă, 0,1—0,2 moli *p*-toluensulfamidă și 2—5% trietanolamină.

[1]) G. S. Petrov, C. D. Voznesenski, M. I. Garbar, A. D. Sokolov, abt, cbid. nr. 72348.

Scanned with OKEN Scanner

Într-o soluție de formaldehidă 25—30% se introduc baze ca NaOH, KOH sau $Ba(OH)_2$ pînă ce se ajunge la un $pH=6,8$—7,0, după care se introduce melamina. Masa se agită și se încălzește pînă la 60 °C; deoarece reacția este exotermică, temperatura crește de la sine și astfel reacția melaminei cu formaldehida are loc la temperatura de 70—80 °C. La soluția apoasă de rășină obținută, se adaugă *p*-toluensulfamidă și trietanolamină, apoi se trece la condensarea derivaților metilolici ai melaminei formați cu *p*-toluensulfamida, pînă cînd se obține o rășină complexă.

În cîteva brevete se descrie obținerea rășinilor melamino-formaldehido-polivinil-butiralice, melamino-formaldehido-poliamidice și melamino-formaldehido-fenolice. Ultimele se obțin de exemplu prin condensarea unor cantități echimoleculare de dimetilol-melamină și *p*-crezol sau terț-butilfenol. În acest caz se formează o rășină termoplastică ce trece în rășină termoreactivă după adăugarea formaldehidei sau a paraformului. Proprietățile materialelor de presare melaminice pot fi schimbate nu numai prin modificarea rășinii, ci și prin alegerea materialului de umplutură. De exemplu, prin înlocuirea materialului de umplutură organic printr-un material mineral, se măresc: rezistența la arc electric și indicii electroizolanți ai materialelor plastice melaminice. Din materialele de presare melaminice cu umplutură minerală (azbest) se fabrică piesele aparatelor de aprindere pentru avioane. Aceste materiale rezistă bine la temperaturi scăzute, la eforturi de încovoiere mari (limita de rezistență la încovoiere este mai mare de 600 kgf/cm^2) și au o capacitate de absorbție a apei scăzută (sub 0,2% în 24 h).

Rolul materialului de umplutură în materialele de presare carbamidice este foarte mare, deoarece piesele turnate din carbamidă se fisurează foarte repede.

Materiale transparente care nu se fisurează în timpul presării pot fi obținute prin condensarea simultană a rășinilor ureo-melamino-formaldehidice cu rășini fenol-formaldehidice. Datorită reacției grupelor reactive libere din aceste rășini, se formează o structură compactă care nu se degradează sub acțiunea tensiunilor care apar în timpul îndepărtării apei în procesul de întărire. Peliculele obținute din aceste rășini pot fi întărite complet prin încălzire pînă la 80 °C, în timp ce pentru întărirea peliculelor din rășini fenol-formaldehidice pure este necesară o temperatură de minimum 120 °C.

Materiale de presare transparente și fără umplutură au fost obținute dintr-o rășină ureo-melaminică complexă repre-

Scanned with OKEN Scanner

cipitată din soluție cu apă sau cu o soluție apoasă de uree. Fracțiunea separată are un indice de cocs mult mai ridicat decît fracțiunea solubilă în apă (36,8 în loc de 20,5), ceea ce arată că rășina este foarte rezistentă. Dintr-o rășină sub formă de praf insolubil în apă au fost obținute produse transparente și incolore care nu se fisurează în procesul de presare la 130—140 °C.

Materialele de presare cu umplutură din rășină melamino-formaldehidică pură sau puțin modificată, se presează în general la o temperatură mai ridicată (150—160 °C) și înainte de presare materialul de presare tabletat se încălzește cu curenți de înaltă frecvență.

Fabricarea cleiurilor melamino-formaldehidice

Rășinile melamino-formaldehidice și melamino-ureo-formaldehidice, solubile în apă, se folosesc pentru lipirea lemnului, a placajului etc. În acest scop, aceste rășini se prepară sub formă de pastă sau praf obținut prin uscare rapidă, de exemplu în stare de suspensie.

Spre deosebire de lipiturile cu rășini ureo-formaldehidice, lipiturile cu rășinile melamino-formaldehidice sînt rezistente la acțiunea apei la fierbere un timp îndelungat. Cleiurile preparate din melamină sînt mai scumpe decît cleiurile din uree, însă în aceste cleiuri se poate introduce o cantitate mai mare de umplutură, obținîndu-se lipituri cu rezistență egală. Datorită acestui fapt se nivelează diferența dintre prețurile de cost ale acestor cleiuri.

Fabricarea lacurilor melamino-formaldehidice și a preparatelor de impregnare

Rășinile melaminice pentru lacuri se fabrică de obicei din esteri ai metilol-melaminei. De exemplu, procedeul propus de V. S. Kiseleff și M. F. Sorokin pentru obținerea acestor rășini, prevede efectuarea procesului în două faze. La început, la un raport melamină : formaldehidă = 1 : 8 în mediu neutru (*p*H = 7) la încălzire pînă la 80 °C timp de 50—60 min se obține pentametilol-melamină. Apoi la mediul de reacție se adaugă butanol în care s-au dizolvat acizi ai uleiului de in. Temperatura optimă de esterificare a pentametilol-melaminei cu butanol este egală cu 100 °C.

Controlul acestui proces se face după viscozitate și după indicele de refracție. Cele mai bune rezultate se obțin în ca-

Scanned with OKEN Scanner

zul unui raport de 5 mol butanol și 0,11 mol acizi ai uleiului de in la 1 mol melamină. Din această rășină cu adaos de plastifiant, ulei de ricin (85% rășină și 15% ulei de ricin) se obține un lac care are o mare rezistență la îmbătrînire și din care se obțin pelicule rezistente.

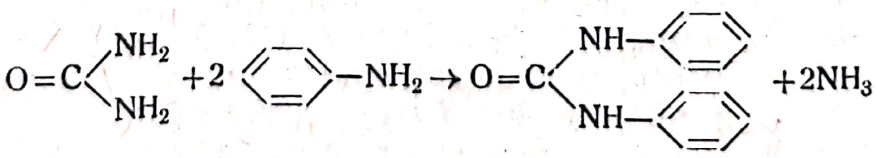
Rășinile melaminice se folosesc și pentru impregnarea țesăturilor în scopul reducerii gradului de contracție și a șifonabilității lor. Compozițiile de impregnare sînt soluții apoase diluate de metilolmelamine sau esteri metilici ai acestora, care conțin o cantitate mică de agent de întărire acid. După impregnare, țesătura se stoarce pînă la o greutate de două ori mai mare în comparație cu cea inițială, se usucă și rășina se întărește la cald. În urma acestui tratament se mărește rezistența la apă a apretului și a culorilor obținute.

Rășinile melaminice de condensare înaintată, insolubile în apă, dar solubile în acizi diluați se folosesc pentru lipirea hîrtiei. Prin introducerea de 1—2% rășini melaminice în masa de hîrtie crește de 7—10 ori rezistența hîrtiei în stare umedă. De asemenea rășinile ureo-formaldehidice măresc rezistența la apă a hîrtiei, însă efectul obținut cu rășinile melamino-formaldehidice este de cîteva ori mai mare (în cazul unor doze egale).

Rășinile melamino-formaldehidice, ca și rășinile ureo-formaldehidice se folosesc pentru obținerea spumelor. Avantajele spumelor din melamină sînt: rezistența mecanică mare, stabilitatea dimensiunilor și rezistența la apă.

ANALIZA CHIMICĂ A RĂȘINILOR CARBAMIDICE, A PRAFURILOR DE PRESARE ȘI A OBIECTELOR DE PRESARE

Analiza rășinilor ureo-formaldehidice. *Determinarea ureei.* Metoda de determinare a ureei în rășini, prafuri de presare, produse de presare și esteri ai metilolureei se bazează pe reacția ureei cu anilina:



Difenilureea formată are temperatura de topire de 235 °C și poate fi identificată după acest parametru.

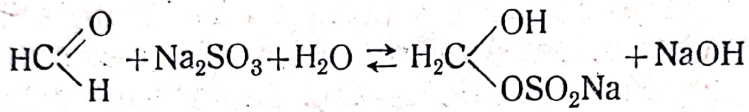
O probă de 2—5 g de rășină se tratează cu o cantitate de 10 ori mai mare (în greutate) de anilină proaspăt distilată într-un balon de 100 ml legat cu un răcitor și se încălzește timp

Scanned with OKEN Scanner

de 2 h pe o baie de nisip. La început se produce o degajare intensă de amoniac (albăstrirea hîrtiei de turnesol introduse în tubul răcitorului). După terminarea reacției, lichidul se răcește, cristalele de difenilureе separate se filtrează printr-un creuzet de sticlă nr. 3 și se spală de 4—5 ori cu cantități mici (cîte 10 ml) de alcool etilic răcit cu gheață. Cristalele spălate se usucă la 100 °C pînă la greutatea constantă și apoi se determină temperatura de topire.

Această metodă poate fi folosită și pentru analiza rășinilor ureice în amestec cu alte rășini și în lacuri (prezența solvenților nu împiedică determinarea).

Determinarea formaldehidei libere. Metoda se bazează pe reacția formaldehidei cu sulfitul de sodiu în mediu acid, cu formarea unei cantități echivalente de hidroxid de sodiu:



O probă mărunțită de 2,0—2,5 g se introduce într-un balon cu capacitatea de 250 ml, se adaugă 100—150 ml apă, se agită bine și se filtrează într-un balon cotat cu capacitatea de 250 ml, după care volumul soluției se aduce pînă la semn.

Separat, se prepară o soluție de sulfit de sodiu 20% și la 100 ml din această soluție se adaugă 25 ml soluție HCl 0,5. Într-un balon conic cu capacitatea de 500 ml se introduc 10 ml soluție de sulfit de sodiu acidulată, 50 ml filtrat, 5 picături de soluție alcoolică de timolftaleină 0,1% și, agitînd cu grijă, se titrează cu o soluție de NaOH 0,1 n pînă la apariția unei colorații albastre intense. Paralel, în aceleași condiții, se efectuează o probă de control.

Conținutul de formaldehidă liberă (1%) se calculează după formula:

$$x' = \frac{(b-a)\,F \cdot 0{,}03 \cdot 250}{50 \cdot g} \cdot 100$$

în care:

b este cantitatea de soluție NaOH 0,1 n consumată în proba de control, ml;

a — cantitatea de soluție de NaOH 0,1 n consumată pentru titrarea filtratului, ml;

F — coeficientul de corecție pentru titrul soluției de NaOH;

g — proba, g;

0,03 — cantitatea de formaldehidă (în g) corespunzătoare unui ml de soluție NaOH 0,1 n.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea conținutului total de formaldehidă. O probă de produs măcinat (2,0—4,0 g) se introduce într-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 250 ml prevăzut cu o pîlnie de picurare în care se adaugă 50 ml acid fosforic 45%. Acidul fosforic se adaugă în picături din pîlnie în balon, se încălzește conținutul balonului și se distilă formaldehida obținută în urma hidrolizei, trecîndu-se într-un balon cotat cu capacitatea de 1000 ml. Volumul lichidului din balon trebuie menținut constant prin adăugarea periodică a apei din pîlnie. Hidroliza se continuă pînă ce distilatul nu mai conține formaldehidă (proba cu acid fuxin-sulfuros). Distilatul colectat într-un balon cu capacitatea de 1000 ml se diluează cu apă distilată, aducînd volumul pînă la semn, se agită bine și se iau 25 ml soluție obținută pentru determinarea formaldehidei prin metoda iodometrică.

Determinarea grupelor metilolice. Metoda se bazează pe reacția grupelor metilolice cu iodul în mediul alcalin :

$$R—CH_2OH + J_2 + H_2O \rightarrow R—H + HCOOH + 2HJ$$

Deoarece în reacție intră și formaldehida liberă, conținutul de grupe metilolice se calculează după diferența dintre cantitatea găsită prin metoda iodometrică și cantitatea de formaldehidă determinată prin metoda cu sulfit.

O probă de produs mărunțit (1,0—1,5 g) se agită bine cu apă, se filtrează, se colectează filtratul într-un balon cotat cu capacitatea de 250 ml și se adaugă apă distilată pînă la semn.

Într-un balon cotat cu dop rodat se toarnă 10 ml soluție transparentă obținută, se adaugă 20 ml soluție de iod 0,1 n și 10 ml soluție de NaOH 0,1 n. După 10 min se adaugă 15 ml soluție H_2SO_4 0,1 n și iodul separat se filtrează cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n în prezența amidonului, pînă la dispariția colorației albastre. Paralel în aceleași condiții se efectuează o probă de control.

Conținutul de grupe metilolice se determină calculînd diferența

$$x = x'' - x'$$

(x' este conținutul de formaldehidă liberă, %) calculînd pe x'' după formula :

$$x'' = \frac{(a-b)F \cdot 0{,}0015 \cdot 250}{10 \cdot g} \cdot 100$$

Scanned with OKEN Scanner

în care :

a este cantitatea de soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumată pentru titrare în proba de control, ml ;

b — cantitatea de soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n consumată pentru titrarea soluției analizate, ml ;

F — factorul soluției de $Na_2S_2O_3$;

0,0015 — cantitatea de formaldehidă (în g) corespunzătoare unui ml de soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n ;

g — proba de produs, în g.

Analiza rășinilor melamino-formaldehidice. *Determinarea melaminei.* Metoda se bazează pe determinarea cantitativă a acidului cianuric format prin hidroliza melaminei sub acțiunea acidului fosforic 45%.

O probă măcinată (2,0—3,0 g) de rășină sub formă de praf de presare sau așchii dintr-un produs presat, se introduce într-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 100 ml prevăzut cu o pîlnie de picurare. Din pîlnie se adaugă în balon 50 ml acid fosforic 45% și printr-un răcitor Libikov legat cu balonul, se distilă formaldehida formată. Volumul lichidului din balonul de distilare se menține constant în procesul de hidroliză, adăugînd tot timpul apă din pîlnia de picurare. Hidroliza se face timp de 8 h.

Reacția negativă pentru formaldehidă (absența totală a formaldehidei) în distilat nu indică terminarea hidrolizei rășinii melaminice, deoarece separarea formaldehidei se produce mai repede decît hidroliza melaminei în acid cianuric. Melamina trece la început în amelină, apoi în amelidă și numai în urma stubstituției complete a grupelor amidice cu grupe hidroxilice se formează acidul cianuric. Acidul cianuric este puțin solubil în apă rece și se precipită sub formă de ace lungi (cu lungimea de circa 1 cm). Acidul cianuric separat se filtrează prin creuzetul de sticlă nr. 3, se spală de 3—4 ori cu apă rece, consumînd pentru fiecare spălare pînă la 10 ml apă, apoi se usucă la 100 °C pînă la greutate constantă. În timpul uscării, cristalele își pierd forma, deoarece se pierde apa de cristalizare.

Pentru identificarea acidului cianuric, la soluția amoniacală de acid cianuric se adaugă un exces de soluție de hidroxid de cupru în amoniac. După cîtva timp începe separarea sării cupro-amoniacale a acidului cianhidric sub formă de ace subțiri de culoare violetă. Acidul cianuric poate fi identificat

Scanned with OKEN Scanner

și prin dizolvarea lui într-un exces de soluție de NaOH. În acest caz se separă foarte repede un precipitat cristalin alb insolubil în apă de sare trisodică.

Determinarea grupelor metilolice în produsele de condensare a melaminei cu formaldehida, insolubile în apă. Metoda se bazează pe determinarea conținutului de formaldehidă în produsele de hidroliză alcalină a rășinilor, prafurilor de presare și produselor de presare. Conținutul de formaldehidă se determină prin metoda iodometrică și din valoarea obținută se scade cantitatea de formaldehidă liberă determinată prin metoda cu sulfit.

O probă de rășină mărunțită [1]) (0,3—0,6 g) se introduce într-un balon cotat de 250 ml în care se adaugă 10 ml soluție de NaOH 20%. După agitare energică, lichidul se diluează cu apă distilată pînă la 250 ml. În cazul prezenței particulelor în suspensie, soluția se filtrează și 25 ml filtrat se introduc într-un balon conic cu capacitatea de 250 ml cu dop rodat. În acest balon se adaugă la început 20 ml soluție de iod 0,1 n și 10 ml soluție de NaOH 1 n, iar după 10 min 15 ml soluție de H_2SO_4 1 n. Iodul separat se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n în prezența amidonului. Simultan și în aceleași condiții se efectuează o probă de control.

Conținutul total de formaldehidă (în %) se determină după formula :

$$x'' = \frac{(a-b)\,F \cdot 0{,}0015 \cdot 250}{25 \cdot g} \cdot 100$$

în care :

a este cantitatea de soluție de tiosulfat 0,1 n, consumată pentru titrare în proba de control, ml ;
b — cantitatea de soluție de tiosulfat 0,1 n consumată pentru titrarea soluției de analizat, mm ;
F — factorul soluției de tiosulfat 0,1 n ;
0,0015 — cantitatea de formaldehidă (în g) corespunzătoare unui ml de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n ;
g — proba de rășină, g.

Conținutul de grupe metilolice (în %) este egal cu :

$$x = x'' - x'$$

în care x' este conținutul de formaldehidă liberă (în %) determinat prin metoda cu sulfit (v. p. 246).

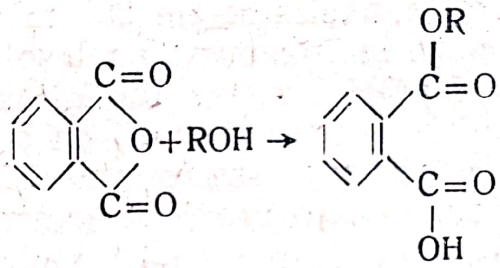
---

[1]) La analiza prafului de presare și a produselor de presare proba de rășină trebuie să fie de 3—5 g.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea grupelor metilolice și a formaldehidei libere în produsele solubile de condensare a melaminei cu formaldehida. Ambele determinări se fac cu o singură probă. Într-un balon cotat cu capacitatea de 250 ml se dizolvă în apă fără încălzire 1,0—1,5 g de substanță de analizat. Pentru determinarea cantității totale a formaldehidei prin metoda iodometrică se iau 10 ml soluție preparată și determinarea se face la fel ca și la analiza produselor de condensare insolubile în apă. Pentru determinarea formaldehidei libere prin metoda cu sulfit se iau 50 ml soluție de analizat. Determinarea se face așa cum s-a arătat la analiza produselor de condensare insolubile în apă.

Determinarea grupelor alcoxilice. Metoda de determinare a grupelor alcoxilice în esterii dimetilolureei și ai metilolmelaminelor se bazează pe formarea esterilor ftalici, acizi solubili în piridină prin reacția cu anhidrida ftalică :



Excesul de anhidridă ftalică se determină prin titrare cu o soluție NaOH 0,5 n în prezența fenolftaleinei.

O probă de produs de 0,1—0,2 g se introduce într-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 200 ml în care, dintr-o biuretă cu robinet de sticlă se adaugă 10 ml soluție de anhidridă ftalică în piridină. Apoi balonul se leagă la un refrigerent ascendent și se încălzește pe o sită de azbest cu un microarzător (2 h pentru esterul metilic și etilic și 4 h pentru esterii butilici).

După terminarea reacției, prin partea superioară a răcitorului, în balon se adaugă 50 ml apă distilată, se încălzește 1—2 min se răcește și se titrează cu o soluție apoasă de NaOH 0,5 n în prezența fenolftaleinei, pînă la apariția unei colorații roz.

Simultan și în aceleași condiții se efectuează o probă de control.

Conținutul de grupe alcoxilice (în %) se calculează după formula :

$$x = \frac{(a-b)\,KF}{g} \cdot 100$$

Scanned with OKEN Scanner

în care :

a este cantitatea de soluție de NaOH 0,5 n consumată pentru titrare în proba de control, ml ;
b — cantitatea de soluție NaOH 0,5 n, consumată pentru titrarea soluției de analizat, ml ;
F — factorul soluției de NaOH ;
K — un coeficient de calcul egal 0,0160 pentru grupele OCH_3 și 0,0365 — pentru grupele OC_4H_9 ;
g — proba de rășină, g.

Determinarea rășinii și a umpluturii în prafurile de presare și produsele de presare. O probă de 5—10 g se introduce într-o fiolă de 50 ml, se adaugă 30 ml apă oxigenată 30% și se lasă în repaus timp de 24 h la temperatura camerei. După 24 h rășina se dizolvă complet în apa oxigenată și rămîne numai umplutură pură. Umplutura se separă de soluția mumă prin filtrare, se spală de cîteva ori reziduul cu apă și se usucă pînă la greutate constantă la 100 °C. Conținutul de rășină se determină calculînd diferența. Umplutura se analizează la microscop.

Determinarea tioureei în rășini, prafuri de presare și produse de presare. Materialul de analizat se extrage în prealabil cu alcool, apoi se usucă. O probă de 0,3—0,5 g probă uscată se topește într-un creuzet de porțelan cu un amestec format din 10 părți în greutate sodă calcinată și 2 părți în greutate clorură de potasiu. După răcire, topitura se spală cu apă, se filtrează soluția obținută, se acidulează cu acid acetic și se adaugă o soluție de $BaCl_2$ 10%, la cald.

După cantitatea de precipitat de $BaSO_4$ separat se calculează cantitatea de tiouree ; 1 g $BaSO_4$ corespunde cu 0,326 g tiouree.

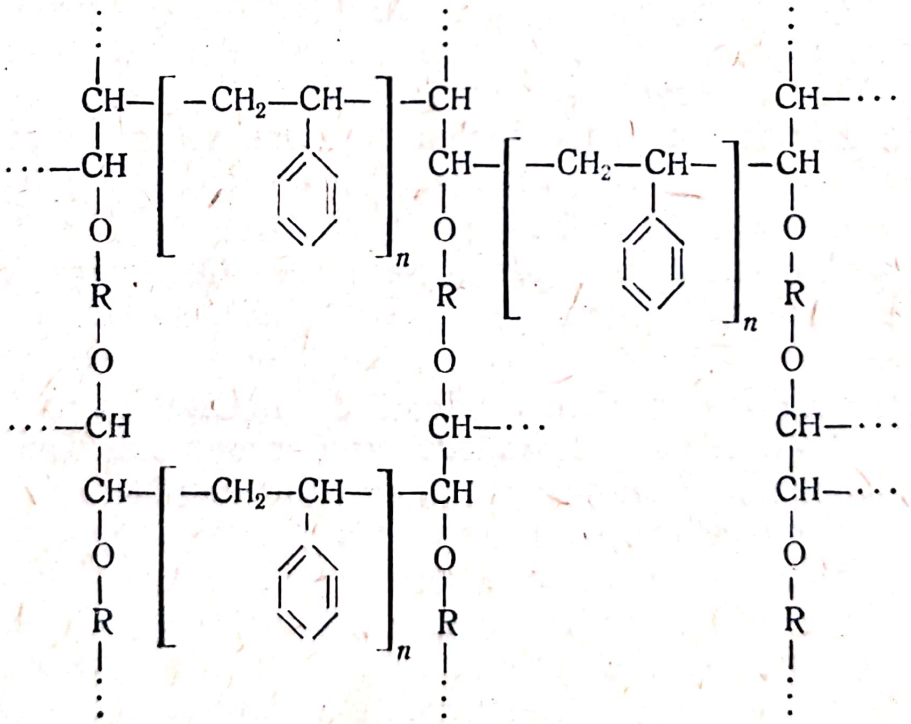
Prezența tioureei în produsul de analizat poate fi identificată în felul următor : produsul se descompune prin fierbere îndelungată cu o soluție apoasă de KOH sau NaOH care conține alcool sau acetonă. În acest caz, în urma separării grupelor metilolice sau metilenice, se separă și formaldehida. Soluția obținută se neutralizează cu grijă, se adaugă cîteva picături de clorură de metilen și se fierbe timp de cîteva minute. O picătură de soluție transparentă se aplică pe o hîrtie înmuiată într-o soluție saturată la rece de $K_3[Fe(CN)_6]$. Apariția în centrul picăturii a unei colorații violete indică prezența tioureei.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

RĂȘINI POLIESTERICE

Răşinile poliesterice sînt produse de policondensare a glicolilor sau alcoolilor polivalenţi cu acizii dicarboxilici, anhidridele lor sau cu oxiacizi. Dacă ambii componenţi reactanţi sînt bifuncţionali (de exemplu glicolul şi un acid bibazic) poliesterul format are o structură liniară. În cazul folosirii componenţilor tri- sau polifuncţionali (a unuia sau ambilor componenţi) se obţin poliesteri cu structură spaţială. Pentru sinteza răşinilor poliesterice, se pot folosi atît alcooli şi acizi nesaturaţi cît şi saturaţi. Dacă monomerii iniţiali au legături duble se obţin poliesteri nesaturaţi capabili să formeze în anumite condiţii structuri reticulare. Reticularea poliesterilor liniari poate să se producă şi în cazul introducerii unui al treilea component, un monomer nesaturat (stiren, butadienă) de exemplu :



în care R este un rest de acid bibazic [1]).

[1]) Aceste tipuri de poliesteri au fost studiaţi şi la noi în ţară, în cadrul ICECHIM-ului — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

Nu este exclusă posibilitatea polimerizării monomerului introdus independent de legarea stirenului de catenele poliesterului. Factorii principali care determină direcția reacției sînt raportul dintre cantitățile de monomeri și poliesteri, tipul și concentrația catalizatorului, precum și temperatura. Trebuie menționat că viteza de copolimerizare a poliesterului cu monomerul nesaturat este mai mare decît viteza de polimerizare separată a monomerului.

Procesele de policondensare și reticulare a lanțurilor liniare sînt însoțite totdeauna de reacții secundare. Astfel, întărirea rășinilor poliesterice nesaturate este un proces complicat.

Produsele de policondensare sînt de obicei un amestec polidispers de molecule de diferite mărimi, iar gradul de dispersie depinde nu numai de caracterul moleculelor reactante, ci într-o măsură și mai mare de raporturile lor: cu cît este mai mare excesul unuia dintre compușii reactanți, cu atît este mai mic gradul de dispersie a produsui finit. Omogenitatea produselor de condensare (în ce privește greutatea moleculară) se reglează prin procesul de degradare a polimerilor formați paralel cu reacția principală. Produsele macromoleculare cu grad de polimerizare mai mare sînt cele mai supuse degradării, fapt datorită căruia se produce o egalizare a greutăților moleculare și prin urmare scăderea gradului de dispersie.

Caracteristica principală a produsului finit este numărul de legături transversale și lungimea lor. Prin schimbarea cantității de component cu legături duble se poate regla numărul de punți transversale și se pot obține poliesteri cu anumite proprietăți.

Afară de introducerea componenților nesaturați, în industrie în ultimul timp este răspîndită metoda de modificare a rășinilor poliesterice cu acizi și alcooli alifatici superiori.

PRODUSELE DE BAZĂ PENTRU OBȚINEREA RĂȘINILOR POLIESTERICE

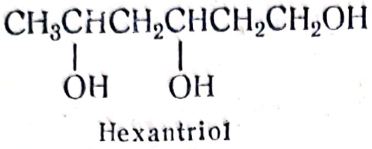
Alcoolii polivalenți și acizii polibazici sînt materiile prime principale pentru fabricarea rășinilor poliesterice.

Dintre alcoolii polivalenți pentru sinteza rășinilor poliesterice termoreactive cele mai folosite sînt glicerina și pentaeritrita; sorbita, manita și xilita au o importanță mai mică. Pentru obținerea poliesterilor termoplastici se folosesc etilenglicolul, dietilenglicolul, propilenglicolul și poliglicolii.

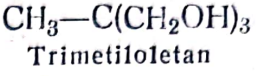
Scanned with OKEN Scanner

Uneori, pentru obținerea rășinilor moi, la alcoolii polivalenți se adaugă alcooli alifatici monovalenți cu lanț hidrocarburic lung, de exemplu alcool butilic, amilic sau hexilic.

În ultimul timp, pentru sinteza rășinilor poliesterice se folosesc de asemenea hexantriolul și trimetiloletanul :



Hexantriol



Trimetiloletan

Pentru obținerea unor rășini poliesterice modificate cu acizii grași se folosesc aminoalcooli.

Alcooli polivalenți. *Glicerina.* Pînă nu de mult, pentru sinteza rășinilor poliesterice s-a folosit în special glicerina tehnică obținută prin saponificarea grăsimilor. În ultimii ani a căpătat o mare importanță glicerina sintetică obținută din propena conținută în gazele de prelucrare a țițeiului.

Pentru obținerea rășinilor poliesterice incolore sau slab colorate cu indici electroizolanți ridicați, glicerina trebuie supusă unei duble distilări în vid și purificată de substanțele colorante cu adsorbanți corespunzători (de exemplu cu cărbune animal). Glicerină purificată trebuie să conțină cel puțin 98% substanțe de bază și cel mult 0,01% cenușă. Nu se admite prezența aldehidelor, a acizilor grași, esterilor, substanțelor albuminoide, a sărurilor de amoniu și în special a clorurilor.

Pentaeritrita. Pentaeritrita sau tetrametilolmetanul (punctul de topire 260 °C) este un alcool tetravalent. Acest alcool se obține prin condensarea formaldehidei cu acetaldehida în prezența hidroxidului de calciu :

$$8CH_2O + 2CH_3CHO + Ca(OH)_2 \rightarrow 2C(CH_2OH)_4 + (HCOO)_2Ca$$

Pentaeritrita obținută în acest fel se topește la 250—253 °C, deoarece conține întotdeauna dipentaeritrită (punctul de fierbere 221 °C) :

$$(CH_2OH)_3C—CH_2—O—CH_2—C(CH_2OH)_3 .$$

Pentaeritrita folosită pentru fabricarea rășinilor poliesterice (pentaftalice) se supune unei purificări preliminare.

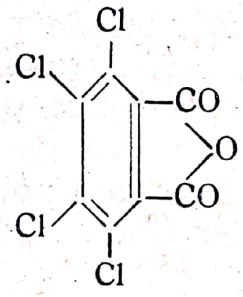
Glicoli. Dintre alcoolii polivalenți, cei mai folosiți la fabricarea rășinilor poliesterice sînt etilenglicolul și dietilenglicolul. Se folosesc de asemenea trietilenglicolul, 1,4- și 1,3-butandiolii, polietilenglicolii, aminodiolii, tioglicolii și eterii glicolilor cunoscuți sub denumirea de celosolv.

Scanned with OKEN Scanner

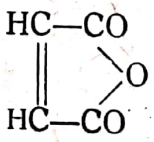
Etilenglicolul $HOCH_2—CH_2OH$ (punctul de fierbere 197,5 °C, punctul de topire 12,3 °C, greutatea specifică 1,129 gf/cm³ la 0 °C), se folosește pentru fabricarea poliesterilor liniari cu greutatea moleculară mică, folosiți ca plastifianți. În ultimul timp din metilenglicol se fabrică poliesteri nesaturați folosiți ca lianți pentru materialele plastice de sticlă. Metoda modernă de obținere a etilenglicolului se bazează pe hidratarea oxidului de etilenă.

Acizi polibazici. *Acidul ftalic și anhidrida ftalică.* Acidul ftalic $C_6H_4(COOH)_2$ se folosește pe scară largă pentru obținerea rășinilor poliesterice, gliptalice, pentaftalice și a diferitelor rășini poliesterice modificate. În industrie, acidul ftalic (mai bine zis anhidrida ftalică) se obține prin oxidarea catalitică a naftalinei sau a *o*-xilenului.

Pentru obținerea rășinilor poliesterice neinflamabile se folosește anhidrida tetraclorftalică :

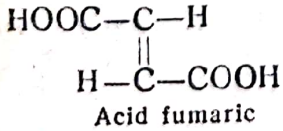


Acidul maleic și anhidrida maleică au căpătat o mare importanță industrială în produse intermediare pentru sinteza rășinilor poliesterice termoreactive. Prin policondensarea anhidridei maleice cu alcooli polivalenți se obțin poliesteri nesaturați. Prin modificarea poliesterilor nesaturați se pot obține diferiți polimeri cu proprietăți dorite. Anhidrida maleică

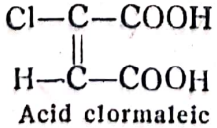


se obține prin oxidarea catalitică a benzenului sau furfurolului.

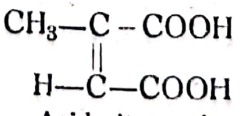
La fabricarea rășinilor poliesterice poate fi folosit și acidul fumaric (izomerul trans al acidului maleic), acidul clormaleic, acidul citraconic sau acidul mezaconic :



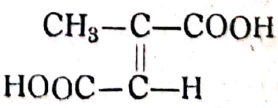
Acid fumaric



Acid clormaleic



Acid citraconic



Acid mezaconic

Scanned with OKEN Scanner

Acidul fumaric se obține ca produs secundar la fabricarea anhidridei ftalice și a anhidridei maleice.

Acizii dicarboxilici saturați. Pentru modificarea rășinilor poliesterice se folosesc acizi dicarboxilici saturați cu un număr diferit de atomi de carbon în lanț :

Adipic	$HOOC—(CH_2)_4—COOH$
Pimelic	$HOOC—(CH_2)_5—COOH$
Suberic	$HOOC—(CH_2)_6—COOH$
Acelaic	$HOOC—(CH_2)_7—COOH$
Sebacic	$HOOC—(CH_2)_8—COOH$

Acidul adipic se obține prin oxidarea ciclohexanolului cu acid azotic, iar acidul sebacic prin degradarea uleiului de ricin sub acțiunea hidroxidului de sodiu la 200 °C și presiune mărită.

Monomeri nesaturați. Dintre monomerii nesaturați folosiți pentru reticularea lanțurilor de poliesteri liniari, cel mai ieftin și cel mai accesibil este stirenul. Acesta se obține prin dehidrogenarea etil-benzenului, produsul de alchilare a benzenului cu etena.

Stirenul folosit la fabricarea poliesterilor nu trebuie să conțină de loc polistiren, deoarece în prezența acestuia este posibilă gelificarea poliesterului. Din această cauză, la rectificarea stirenului precum și la depozitarea acestuia, trebuie respectate cu strictețe condițiile care împiedică posibilitatea polimerizării.

Afară de stiren, ca monomeri nesaturați pot fi folosiți : metil-stirenul, mono- și diclor-stirenul, vinil-toluenul, divinilbenzenul, alcoolul alilic. Rezultate foarte bune se obțin în cazul folosirii esterilor alilici ai acizilor policarboxilici. Cu ajutorul acestora, se pot obține rășini poliesterice puternic ramificate.

Acetatul de vinil nu se folosește pe scară largă pentru fabricarea rășinilor poliesterice cu structură spațială, deoarece acesta are o capacitate de reacție mult mai mică decît stirenul, și rășinile obținute nu sînt destul de rezistente la apă.

Inițiatori și inhibitori. *Inițiatori.* Ca inițiatori de polimerizare a compușilor nesaturați introduși pentru reticularea lanțurilor de rășini poliesterice, cel mai folosit este peroxidul de benzoil $(C_6H_5COO)_2$, care se dizolvă direct în rășină sau se dispersează în stiren. În acest scop se pot folosi și alți inițiatori peroxidici, de exemplu peroxidul de lauril, peroxidul de di-terț-butil, terț-butil-perbenzoatul, hidroperoxidul de ciclohexanonă.

Scanned with OKEN Scanner

Avantajul inițiatorilor de tipul hidroperoxidului de ciclohexanonă constă în faptul că aceștia dau posibilitatea efectuării procesului de întărire a rășinii la temperatura de 70 °C în loc de 100 °C, în cazul folosirii peroxidului de benzoil.

Ca inițiatori prezintă interes de asemenea peroxidul de metil-etilcetonă a cărui activitate este mai mare decît a peroxidului de ciclohexanonă.

Ca inițiatori care acționează la temperatură ridicată se folosește peroxidul de clorbenzen.

Acceleratoți. Alături de inițiatori, pentru întărirea poliesterilor nesaturați se folosesc compuși care accelerează activitatea inițiatorului și care sînt denumiți acceleratori. Ca acceleratori pentru inițiatorii peroxidici (peroxidul de benzoil și alții) de obicei se folosesc amine terțiare, dimetil-anilina, dietil-anilina și *p*-toluidina. În cazul folosirii inițiatorilor hidroperoxidici, de obicei se utilizează acceleratori care sînt săruri de cobalt (naftenat și linoleat de cobalt). Acești acceleratori au o activitate foarte mare.

Acceleratorii se folosesc numai în cazul necesității întăririi rapide a rășinii. Cantitatea de accelerator este de obicei de cîteva ori mai mică decît cantitatea de inițiator.

Inhibitori. Afară de adaosurile indicate mai sus, pentru mărirea duratei de păstrare a rășinilor poliesterice, la acestea se adaugă inhibitori. Inhibitorii folosiți nu trebuie să împiedice desfășurarea reacției de polimerizare în timpul încălzirii rășinii și nu trebuie să influențeze asupra proprietăților poliesterilor. Cei mai buni inhibitori sînt chinonele. În cazul păstrării îndelungate a rășinilor poliesterice care nu conțin inițiatori, se folosesc inhibitori de tipul hidrochinonelor. Sub acțiunea inițiatorilor peroxidici, acești inhibitori pot forma radicali liberi care contribuie la polimerizare.

Rășini poliesterice cu structură liniară

Prin reacția acizilor bibazici cu glicolii, se formează poliesteri cu structură liniară. În tehnică, în acest scop se folosesc diferiți alcooli bivalenți ca etilen-glicol, dietilen-glicol, trimetilen-glicol, butan-diol, hexametilen-glicol etc. Drept al doilea component al reacției pot fi folosiți acizii dicarboxilici alifatici și pe scară foarte mare acizii aromatici (ftalic, tereftalic etc.).

Reacția alcoolilor polivalenți cu acizii polibazici este un proces de policondensare și se produce după mecanismul în trepte. Creșterea lanțului începe prin reacția unei molecule

Scanned with OKEN Scanner

de glicol cu o moleculă de acid dicarboxalic, dimerul format reacționează cu următoarele molecule de substanțe inițiale și procesul continuă în acest fel. Lanțurile formate pot reacționa între ele.

Procesul de obținere a poliesterilor cu structura liniară poate fi reprezentat prin următoarele reacții :

$$HO{-}R{-}OH + HOOC{-}R'{-}COOH \rightarrow HO{-}R{-}OOC{-}R'{-}COOH \xrightarrow{HO-R-OH} \rightarrow HO{-}R{-}OOC{-}R'{-}COO{-}R{-}OH \xrightarrow{HOOC-R'-COOH} \rightarrow HO{-}R{-}OOC{-}R'{-}COO{-}R{-}OOC{-}R'{-}COOH \text{ etc.}$$

sau

$$HO{-}R{-}OOC{-}R'{-}COOH + HO{-}R{-}OOC{-}R'{-}COOH \rightarrow \rightarrow HO{-}R{-}OOC{-}R'{-}COO{-}R{-}OOC{-}R'{-}COOH$$

Acest proces poate fi reprezentat în felul următor :

$$n\,HO{-}R{-}OH + n\,HOOC{-}R'{-}COOH \rightarrow \rightarrow H{-}[{-}O{-}R{-}OOC{-}R'{-}CO]_n{-}OH + (2n-1)H_2O$$

Dacă unul dintre componenți este în exces, se produce blocarea grupelor terminale și astfel creșterea ulterioară a lanțurilor se întrerupe.

Pentru obținerea poliesterilor macromoleculari, reacția trebuie efectuată cu un raport strict echimolecular de componenți inițiali la o temperatură cît mai joasă și îndepărtarea cu grijă a produselor volatile formate în procesul de condensare.

Proprietățile fizice ale poliesterilor pot varia în limite largi în funcție de structura componenților inițiali : cu cît lanțul hidrocarburic al acidului inițial sau al alcoolului inițial este mai scurt, cu atît este mai mare duritatea și rigiditatea poliesterului obținut.

Poliesterii cu structură liniară pot fi obținuți sub formă de rășini fuzibile, paste vîscoase sau polimeri asemănători cauciucului. De cele mai multe ori acestea se folosesc ca plastifianți și substanțe peliculogene pentru lacuri și vopsele, cleiuri, pelicule și fibre. Pentru obținerea fibrelor din rășini poliesterice, greutatea moleculară a polimerului trebuie să fie minimum 12 000. Fibrele rezistente și produsele de presare cu indici mecanici ridicați se obțin din poliesteri pe bază de dietilen-glicol și acid tereftalic.

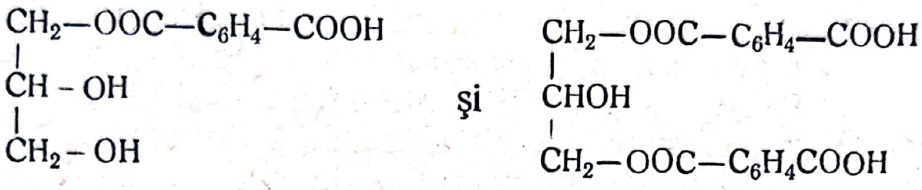
Rășini poliesterice cu structură spațială

Dacă acidul și alcoolul folosite pentru obținerea poliesterului conțin în total cinci sau mai multe grupe reactive (hidroxilice și carboxilice) atunci moleculele poliesterului format vor avea o structură spațială.

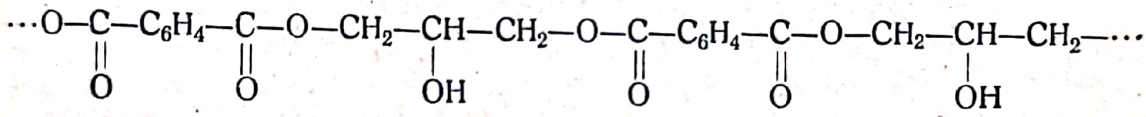
Scanned with OKEN Scanner

Spre deosebire de poliesterii liniari, poliesterii cu structură spațială în prima fază de condensare cînd produsele sînt solubile și fuzibile, conțin întotdeauna o cantitate mare de grupe hidroxilice și carboxilice libere.

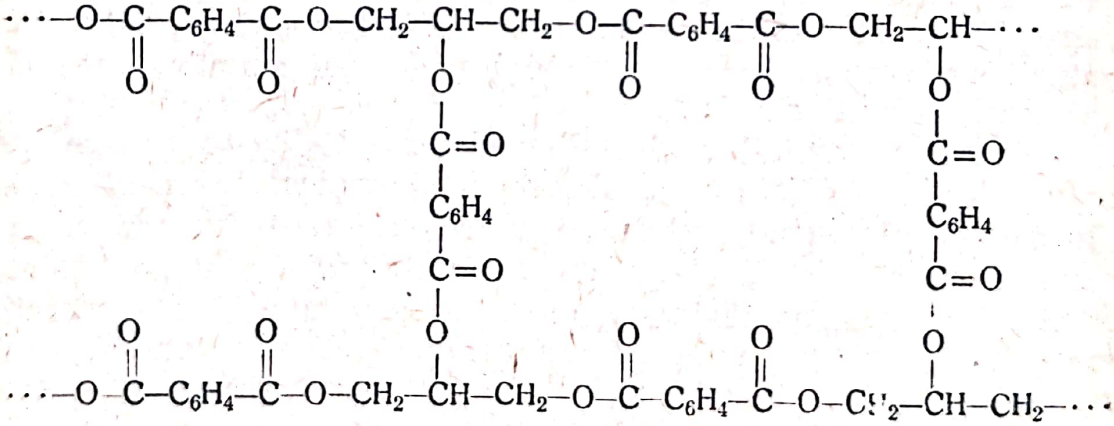
Dintre poliesterii cu structură spațială, cei mai folosiți ca rășini pentru lacuri se menționează produsele de policondensare a glicerinei cu anhidrida ftalică [1]). În cazul unui raport echimolecular între acești componenți, în prima fază de reacție se formează mono- și diesteri acizi ai glicerinei :



Esterii acizi ai glicerinei conțin grupe hidroxilice și carboxilice și de aceea pot reacționa ușor mai departe, formînd macromolecule liniare și spațiale. Rășina gliptalică liniară are următoarea structură :



Rășina gliptalică cu structură spațială poate fi reprezentată astfel :



Formarea esterilor acizi ai glicerinei la 140—150 °C se produce foarte repede în timp de 1—2 min. În acest caz indicele de aciditate al amestecului inițial de componenți scade de două ori. La condensarea ulterioară care se efectuează la o temperatură mai ridicată (180—200 °C), indicii de aciditate

---

[1]) Poliesterii din glicerină-anhidridă ftalică se fabrică în R.P.R., pe scară industrială, sub denumirea comercială de „Romalchid". Ei se livrează ca atare sau modificați cu alte rășini (de exemplu uree-formaldehidă) sau uleiuri sicative — *N. Red. Ed. T.*

scad mult mai încet, ceea ce arată că viteza de reacție este mai mică.

Scăderea vitezei de condensare ulterioară se produce datorită micșorării numărului de grupe reactive, ceea ce reduce posibilitatea întîlnirii lor, precum și datorită mobilității scăzute a moleculelor mari și dificultății difuziei produselor volatile din cauza creșterii viscozității rășinii. Apa separată în procesul de esterificare trebuie îndepărtată cu grijă, deoarece acest proces este reversibil.

Viteza de reacție în timpul condensării ulterioare a rășinilor gliptalice scade de asemenea datorită capacității de reacție scăzute a β-hidroxililor glicerinei. Astfel, s-a stabilit că în cazul unui exces de glicerină față de cantitatea echimoleculară, β-hidroxilii nu participă la reacție. De aceea, în cazul unui raport al reactantului, 1 mol anhidridă ftalică la 2 moli glicerină, se obțin poliesteri cu structură liniară, care chiar la temperatura de 200 °C, nu trec în stare de gel, chiar după o perioadă îndelungată.

Mai puțin studiată este sinteza poliesterilor pe bază de anhidridă ftalică și a unor alcooli ca pentaeritrita, manita și xilita. Se știe că condensarea rășinilor pentaeritritoftalice (pentaftalice) se desfășoară cu o viteză mai mare decît a rășinilor gliptalice, ceea ce se explică prin reactivitatea mai mare a pentaeritritei care conține patru grupe hidroxilice primare. Xilita și manita se esterifică mai încet decît glicerina datorită prezenței în moleculele lor a unui număr mare de hidroxizi secundari.

Întărirea rășinilor gliptalice și pentaftalice care are loc în timpul esterificării ulterioare a grupelor carboxilice și hidroxilice din acești esteri, se desfășoară lent din cauza viscozității mari a rășinii și a concentrației mici a grupelor reactive. La întărirea rășinilor poliesterice se separă o cantitate mare de substanțe volatile (vapori de apă). La temperatură ridicată, vaporii de apă hidrolizează poliesterii și de aceea pînă în prezent nu s-a reușit să se efectueze procesul de întărire sub presiune, fără evacuarea produselor volatile.

În stare solidificată, rășinile gliptalice sînt moi și elastice. Indicii de activitate ridicați ai poliesterilor de acest tip împiedică folosirea lor pentru fabricarea produselor de presare. De aceea, aceste rășini sînt folosite în special pentru fabricarea lacurilor.

O viteză mai mare de întărire, precum și alte proprietăți valoroase au poliesterii nesaturați cu structură spațială obținuți în special prin policondensarea glicolilor cu anhidridă

Scanned with OKEN Scanner

maleică, în prezența monomerilor vinilici care reticulează lanțurile liniare. Acești poliesteri armați cu fibre de sticlă se folosesc pentru fabricarea corpurilor vaselor maritime, a automobilelor, autobuzelor, unor piese pentru avioane etc. Din poliesteri nesaturați se obțin spume și lacuri, în special pentru mobilă.

Pentru obținerea poliesterilor nesaturați se folosesc acizi dicarboxilici nesaturați și saturați (acid fumaric, maleic, anhidridă maleică, anhidridă adipică și sebacică) și glicoli cu diferite lungimi ale lanțului hidrocarbonat dintre grupele hidroxili. Lungimea lanțului acidului nesaturat și a glicolului determină elasticitatea poliesterilor obținuți: cu cît lanțul este mai lung, cu atît polimerul este mai elastic. Elasticitatea depinde și de cantitatea acidului saturat introdus, care are o acțiune plastifiantă, însă în același timp reduce viteza de întărire și mărește temperatura necesară de întărire.

Fabricarea rășinilor poliesterice

În funcție de materia primă folosită, la fabricarea poliesterilor se pot obține rășini poliesterice de diferite tipuri. Procesul tehnologic și aparatele utilizate pentru fabricarea acestor rășini sînt aproape perfect analoge. Materia primă folosită trebuie să fie bine purificată, să nu conțină impurități mecanice și să corespundă condițiilor tehnice în vigoare.

Pentru exemplificare, vom descrie procesul de obținere a unei rășini poliesterice din acid adipic și glicerină. Într-un aparat cilindric prevăzut cu agitator cu palete care se rotește cu viteza de 40—50 rot/min, se încarcă cantitatea necesară de acid adipic, 1,4-butandiol și glicerină. Aparatul de reacție este legat cu un refrigerent direct și un refrigerent ascendent, iar refrigerentul direct este legat cu două colectoare. Amestecul de reacție se încălzește pînă la 110 °C (temperatura inițială care corespunde începutului distilării apei), apoi temperatura se mărește treptat pînă la 150—160 °C. Sfîrșitul procesului se determină după indicele de aciditate care trebuie să scadă pînă la 35—60. Rășina poliesterică obținută se răcește pînă la 60—70 °C și se toarnă în rezervorul de depozitare (sau în ambalaj) unde se răcește pînă la 20—25 °C. Durata procesului de obținere a rășinii poliesterice este de 14—16 h (inclusiv timpul de încălzire pînă la distilarea apei, 2—3 h). Procesul se efectuează în curent de azot. Aparatul de reacție se încălzește prin circulare în manta a vaporilor de agent termic organic cu punct de fierbere ridicat.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru unele tipuri de rășini poliesterice, regimul procesului este puțin diferit. Substanțele inițiale (glicoli și anhidride) se încălzesc într-un curent de azot sau direct pînă la temperatura de 185 °C și apoi se mențin timp de 30—36 h, sau temperatura se mărește treptat pînă la 110—160 °C și 210 °C. După terminarea reacției, care se apreciază după indicele de aciditate al rășinii, aparatul de reacție se răcește cu difenil pînă la 80 °C apoi rășina se toarnă în rezervoarele de depozitare sau în ambalaj.

Pentru obținerea poliesterului cu structură spațială cu stiren, procesul se efectuează într-un aparat de reacție legat cu un refrigerent ascendent și cu un dozator. Stirenul se încarcă în aparatul de reacție, în care în prealabil s-a încărcat rășina poliesterică. Dizolvarea rășinii poliesterice în stiren se face cu agitare. Soluția omogenă obținută se răcește pînă la 30 °C, se adaugă peroxid de benzoil (sau alți compuși peroxidici) și un accelerator (naftenat de cobalt). După agitarea soluției, rășina se toarnă într-un rezervor.

Schema de fabricare a rășinii poliesterice este reprezentată în fig. 52.

Dietilenglicolul din rezervorul *1* se trece în blaza de distilare *2* legată cu refrigerentul ascendent *3* și cu vasul tampon de vid *4*. Din tamponul de vid, dietilen-glicolul distilat se aspiră periodic în dozatorul *5* în care se introduce și glicerină din rezervorul încălzit *6*. Dacă capacitatea instalației este mare, și sortimentul produselor fabricate este variat, se montează două dozatoare separate : unul pentru etilen-glicol și altul pentru glicerină. Anhidrida ftalică, precum și acidul sebacic și adipic trec prin curgere liberă în aparatul de reacție *7* prin dozatoare speciale.

Aparatul de reacție *7* în care se face policondensarea, se încălzește cu vapori saturați de un agent termic organic cu punct de fierbere ridicat (VOT). Vaporii saturați de agent termic organic se obțin într-un cazan special încălzit cu gaze arse (mai rar într-un cazan cu încălzire centrală). Din mantaua aparatului de reacție, condensatul de vapori de agent termic organic se scurge liber într-un cazan evaporator. Răcirea aparatului de reacție se face cu agent termic organic lichid, care în acest scop se trece prin răcitorul răcit cu apă rece obișnuită.

Aparatul de reacție *7* este legat cu răcitorul cu reflux ascendent *8* pentru condensarea componenților cu punct de fierbere ridicat din amestecul de reacție (de aceea răcitorul se răcește cu abur saturat). Vaporii de apă care se formează în procesul de obținere a poliesterului nu se condensează și

Scanned with OKEN Scanner

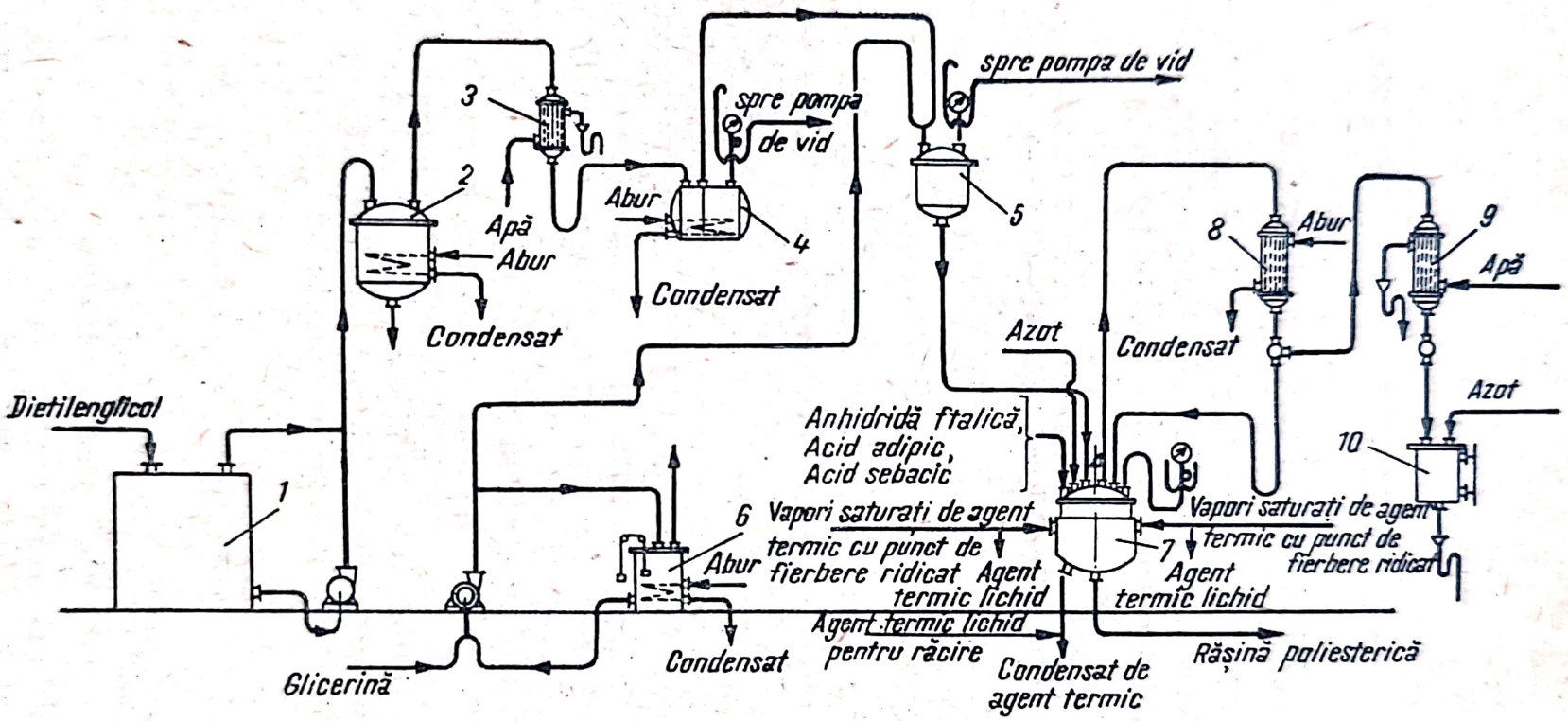


Fig. 52. Schema de fabricare a rășinii poliesterice :

1 — rezervor de depozitare a dietilen-glicolului ; *2* — blază de distilare ; *3* — refrigerent ascendent ; *4* — recipient de vid ; *5* — dozator pentru dietilen-glicol (sau glicerină) ; *6* — rezervor pentru depozitarea glicerinei ; *7* — reactor ; *8* — refrigerent ascendent ; *9* — condensator ; *10* — recipient de condensat.

trec prin răcitorul *8*, apoi se condensează în condensatorul *9* din care se scurg în recipientul *10*, de unde trec la purificare și apoi în sistemul de canalizare. Reacția se efectuează într-un curent de azot : de aceea aparatul de reacție *7* și conducta de aer a recipientului *10* sînt legate cu un recipient cu azot (în schemă nu se arată). Rășina poliesterică din reactorul *7* se trece într-un utilaj de impregnat sau la fabricarea poroplastelor.

Noi tipuri de rășini poliesterice

Prin esterificarea glicolilor cu acizi bibazici în prezența acidului acrilic sau metacrilic se obțin poliesteri cu grupe de acrilați terminale — poliesteriacrilați :

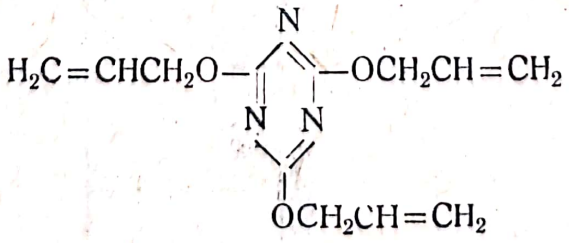
$$R(OH)_2 + R'(COOH)_2 + CH_2=\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2=\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}-COO-R-[OOC-R'-COO-R]_n-OOC-\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

Gradul de polimerizare a poliesteracrilatului depinde în special de raportul dintre componenți și în primul rînd de cantitatea de acid metacrilic (sau acrilic) care provoacă ruperea lanțului de reacție. De aceea, prin analogie cu procesul de telomerizare (polimerizare întreruptă), reacția de formare a poliester acrilaților este numită telomerizare prin condensare.

Reacția de telomerizare prin condensare se efectuează în mediu de solvenți inerți (benzen, toluen) cu distilarea azeotropă a apei de reacție. Drept catalizator au fost încercați acizii fosforic, sulfuric, etilsulfuric și *p*-toluensulfonic. Viteza maximă a procesului și randamentele maxime de poliesteri acrilați au fost obținuți în cazul adăugării a 2—3% acid sulfuric sau acid *p*-toluensulfonic și 0,5—0,8 hidrochinonă.

În ultimul timp a fost elaborată o metodă de obținere a poliesterilor pe bază de trialilcianurat :

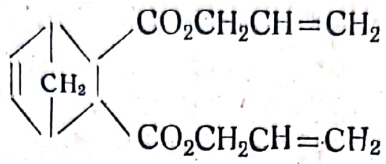


Acești poliesteri au o mare rezistență termică, sînt neinflamabili și sînt un foarte bun liant pentru materialele plastice de sticlă. Termostabilitatea ridicată a rășinilor poliesteri-

Scanned with OKEN Scanner

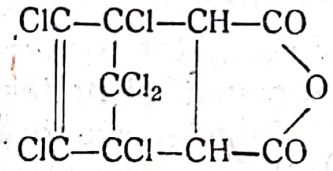
ce pe bază de trialilcianurat este condiționată de prezența unui nucleu triazinic și de faptul că monomerul este trifuncțional și este capabil să formeze un polimer cu structură reticulară.

O influență pozitivă asupra termostabilității rășinilor poliesterice o are și dialilbiciclo-(1,2,2-)-hepta-5-enă-2,3-dicarboxalatul



Folosind rășina poliesterică obținută dintr-un amestec de trialilcianurat și dialilbiciclo-(1,2,2-)-hepta-5-enă-2,3-dicarboxalat, se poate obține textolit de sticlă cu indici fizico-mecanici mult mai ridicați (termostabilitatea 260 °C), decît în cazul folosirii fiecăruia din monomerii indicați, în parte.

Pentru reducerea inflamabilității textolitelor de sticlă obținute cu rășini esterice, se folosesc poliesteri cu clor pe bază de hexaclor-ciclopentadienă. Mecanismul de obținere a poliesterilor pe bază de hexaclor-ciclopentadienă constă în faptul că hexaclor-ciclopentadiena intră în reacție cu anhidrida maleică (la temperatură ridicată în solvent), formînd următorul compus:



care intră în reacție cu alcoolii bivalenți.

Rășinile poliesterice modificate cu compuși nesaturați și cu uleiuri, care sînt amestecuri complexe se fabrică sub denumirea de „compound". Astfel, compoundul KGSM-1 este o soluție în stiren de produs obținut prin policondensarea etilen-glicolului, a anhidridei maleice și ftalice cu uleiul de ricin (raportul stiren : poliester = 1 : 1). Compoundul KGSM-2 este o soluție în stiren de produs de policondensare a etilenglicolului cu anhidrida maleică și uleiul de ricin (raportul stiren : poliester = 1,5 : 1).

Compoundul are o viscozitate relativ mică și se distinge printr-o capacitate de impregnare mare. La 50—100 °C, în prezența catalizatorului, aceste amestecuri se întăresc repede formînd un polimer monolit solid. Polimerul posedă proprietăți dielectrice apreciabile, este rezistent la umiditate, la tempera-

Scanned with OKEN Scanner

tură scăzută (—60 °C) este rezistent în condiții tropicale, are o adeziune bună față de diferite materiale. Compoundul KGSM-1 și compoundul KGSM-2 se folosesc în special pentru impregnarea și acoperirea bobinelor de transformatoare ale aparatelor de deconectare și a blocurilor de diferite instalații radiotehnice, care funcționează la temperatura de 60—120 °C, la umiditate mare.

O importanță mare pentru electrotehnică și radiotehnică o are polietilentereftalatul care este un poliester obținut prin policondensarea etilenglicolului cu acid tereftalic și care este bine cunoscut ca material pentru fabricarea fibrelor sintetice [1]).

Peliculele de polietilentereftalat fabricate sub denumirea de: lavsan (U.R.S.S.), mylar (S.U.A.), terilenă (Anglia), hostafen (R.F.G.), se folosesc pe scară din ce în ce mai mare pentru izolarea mașinilor electrice și a condensatoarelor de tensiune mică. Aceste pelicule au o mare rezistență mecanică și pot fi folosite la temperaturi pînă la 120 °C.

Polietilentereftalatul se folosește cu rezultate bune la fabricarea monofilamentelor și fibrelor tehnice, pentru țesăturile filtrante, pentru foi de calandre, pentru frînghii, cord pentru anvelope, prelate industriale, curele etc. În prezent se studiază posibilitatea extinderii ulterioare a domeniilor de folosire a polietilentereftalatului în industrie.

În ultimul timp au căpătat o mare importanță polimerii preparați pe baza de izocianați și poliesteri, obținîndu-se poliesteri izocianați, folosiți pentru acoperiri de protecție, cleiuri și în special pentru fabricarea spumelor din materiale plastice.

Spumele pe bază de poliesterizocianați se folosesc pe scară largă ca material de umplutură ușor în construcții din trei straturi, pentru fabricarea carenajelor de avioane, pentru fabricarea saltelelor, a bureților, tălpilor și branțurilor pentru încălțăminte, ca materiale de amortizare, precum și ca materiale de izolație termică și acustică.

Pentru fabricarea poliesterizocianaților se folosesc în special poliesterii pe bază de acid succinic, adipic, sebacic, ftalic și alcooli ca: etilenglicol, glicerină, trimetilolpropan și 1,4-butandiol. Toți acești poliesteri conțin grupe hidroxilice și carboxilice capabile să intre în reacție cu izocianații.

---

[1]) Fabricarea polietilentereftalatului a fost studiată la ICECHIM în scopul obținerii fibrelor metalice. Denumirea comercială a acestui produs este la noi „Teran" — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

În urma cercetărilor efectuate, s-a stabilit că în cazul creșterii conținutului de componenți aromatici și trifuncționali în poliesteri, crește duritatea și fragilitatea spumelor de poliesteri izocianați. Elasticitatea acestor spume este determinată de conținutul în poliesteri, de acizi alifatici cu lanț hidrocarburic lung între grupele carboxilice.

Al doilea component al poliesterizocianaților este izocianatul polifuncțional din seria aromatică (toluilendiizocianat) 1,5-naftilendiizocianat, triizocianat de trifenilmetan) sau din seria alifatică (1,6-hexametilendiizocianat). Poliizocianații aromatici se folosesc în cazul cînd este necesar să se obțină materiale cu duritate și rezistență termică mare, iar cei alifatici — pentru obținerea produselor elastice.

În tabelele 26 și 27 sînt cuprinse proprietățile poliesterilor și izocianaților folosiți la fabricarea poliesterizocianaților.

Reacțiile principale care au loc la formarea poliesterizocianților sînt de patru tipuri :

$$R'-NH_2+O=C=N-R \rightarrow R'-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R \qquad (1)$$

$$R'-OH+O=C=N-R \rightarrow R'-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R \qquad (2)$$

$$R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH+O=C=N-R \rightarrow \left[R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R\right] \rightarrow R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R+CO_2 \qquad (3)$$

$$R-N=C=O+H-OH+O=C=N-R \rightarrow \left[R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R+CO_2 \qquad (4)$$

La fabricarea materialelor plastice spongioase în compoziție se introduc catalizatori (fenolați, piridină, morfolină și alte amine, acetați sau lactat de sodiu, naftenat de cobalt etc, emulgatori (sulfonații acizilor grași, prafuri de săpunuri metalice, acetați și acetobutirați de celuloză) și materiale de umplutură (praf de aluminiu, negru de fum etc.).

În unele cazuri, pentru reducerea fragilității și a inflamabilității spumelor se adaugă plastifianți (dibutilftalat, tricrezilfosfat, tricloretilfosfat).

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 26

Proprietățile poliesterilor

Cifrul poliesterului	Produși inițiali	Viscozitatea (la 75 °C) cP	Conținutul de grupe hidroxilice %	Indice de aciditate mg KOH	Domeniul de utilizare
800	Acid adipic+acid ftalic+triol [1]) .	2 500—3 000	8,5—9,0	<4	Acoperiri solide de lacuri, spume de materiale plastice
900	Acid ftalic+triol	1 000—1 500	9,5—10,5	<4	Cleiuri, materiale de presare și de impregnare
1 000	Acid adipic+acid ftalic+triol+ +butilenglicol	2 100—2 800	9,25—9,85	<4	—
1 100	Acid adipic+triol+butilenglicol (1:1)	550—750	6,2—6,7	<4	Lacuri foarte elastice pentru impregnare
1 200	Acid adipic+triol+butilenglicol (1:3)	300—450	4,8—5,3	<4	Lacuri, cleiuri
2 000	Acid adipic+etilenglicol	500—700	1,7	<2	—
2 100	Acid adipic+etilenglicol . . .	600—900	1,1—1,4	3	Spume de materiale plastice cu elasticitate mare, adaosuri pentru plastifierea poliesterilor 800 și 900
2 200	Acid adipic+dietilenglicol+triol .	925—1 075	1,7—2,0	2	

[1]) Ca trioli se folosesc trimetiloletanul, trimetilolpropanul și hexantriolul.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile izocianaților

TABELA 27

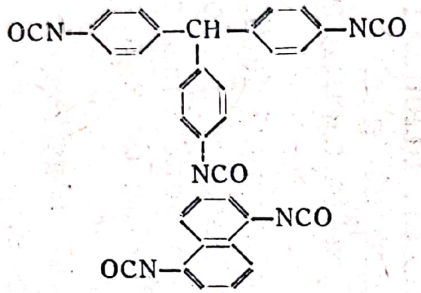
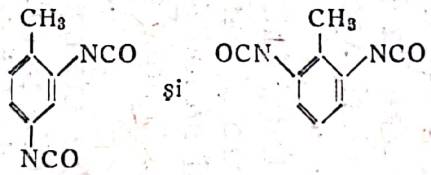
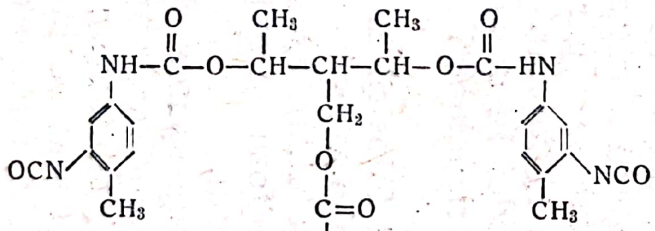
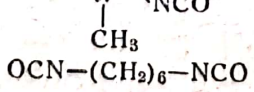
Denumirea izocianatului și cifrul său	Formula chimică	Reactivitatea	Caracteristicile produselor pe bază de izocianați și poliesteri 900	Domeniile de utilizare
Trifenilmetan-4,4′, 4″-triizocianat (R)			Solide, puternic reticulate	Cleiuri, lacuri
1,5-Naftilen-diizocianat (15)			Solide, elastice	Spume de materiale plastice, materiale de presare chituri
Toluilendiizocianat (T)		Foarte mare	Solide, elastice	Spume de materiale plastice, cleiuri, lacuri, materiale de presare
Produsul de condensare a toluilendiizocianatului cu polialcool (NT)			Solide, reticulate puternic	Lacuri, cleiuri, compoziții de impregnare
1,6-Hexametilendiizocianat		Moderată	Elastice și flexibile	Spume de materiale plastice, cleiuri

TABELA 28

Variația limitei de rezistență la comprimare a spumei PU-101 (greutatea specifică 0,17, gf/cm³) în funcție de raportul dintre substanțele inițiale

Raportul, %		Limita de rezistență la comprimare, kgf/cm²			
Poliester	Izocianat	20 °C	100 °C	130 °C	150 °C
70	30	Produsul este plastic			
60	40	12,2	0,96	0	0
50	50	18,0	13,4	0,7	0
40	60	15,5	—	4,4	1,8

În tabela 28 este arătată influența raportului poliester : izocianat asupra proprietăților spumelor din materiale plastice.

O mare influență asupra calității spumelor o au omogenitatea și puritatea materiei prime precum și umiditatea poliesterului inițial.

Spumele pe bază de poliesterizocianați pot fi obținute prin metoda într-o singură fază sau în două faze. După metoda într-o singură fază elaborată în S.U.A., poliesterul și diizocianatul se amestecă simultan într-un aparat de reacție. Apa de reacție separată se repartizează uniform în compoziție, ceea ce contribuie la formarea unei structuri omogene a spumei. În cazul metodei în două faze, la început în absența apei se obțin poliesterizocianați liniari, apoi se introduce apă și catalizatori.

În cazul folosirii metodei într-o singură fază, reacția se desfășoară cu o viteză mare și este necesar un control riguros al procesului. În cazul metodei în două faze, procesul se desfășoară uniform și există posibilitatea de a regla densitatea materialului.

Se fabrică spume din materiale plastice, dure (marca PU-101) și spume moi numite porolone.

Procesul tehnologic de fabricare a spumelor dure este următorul. Separat se prepară la temperatură ridicată și cu agitare continuă, un amestec de poliester cu catalizator, emulgator și apă și un amestec de toluilenizocianat cu izocianat substituit. Ambele amestecuri se mențin 20—30 min la 30 °C, după care amestecul de izocianat se adaugă repede la amestecul care conține poliester. Masa se agită timp de 1—2 min. La sfîrșitul agitării, temperatura amestecului se ridică cu 5—10 °C, vîscozitatea crește, iar bioxidul de carbon degajat spumează parțial compoziția. Compoziția amestecată se toarnă într-o formă care se închide cu un capac. După o autospumare de 30—35 min amestecul umple întregul volum al formei.

Scanned with OKEN Scanner

Masa spumată își pierde repede mobilitatea și se formează un material cu structură tridimensională.

Schema de fabricare a materialelor plastice poroase, moi — porolon — este reprezentată în fig. 53.

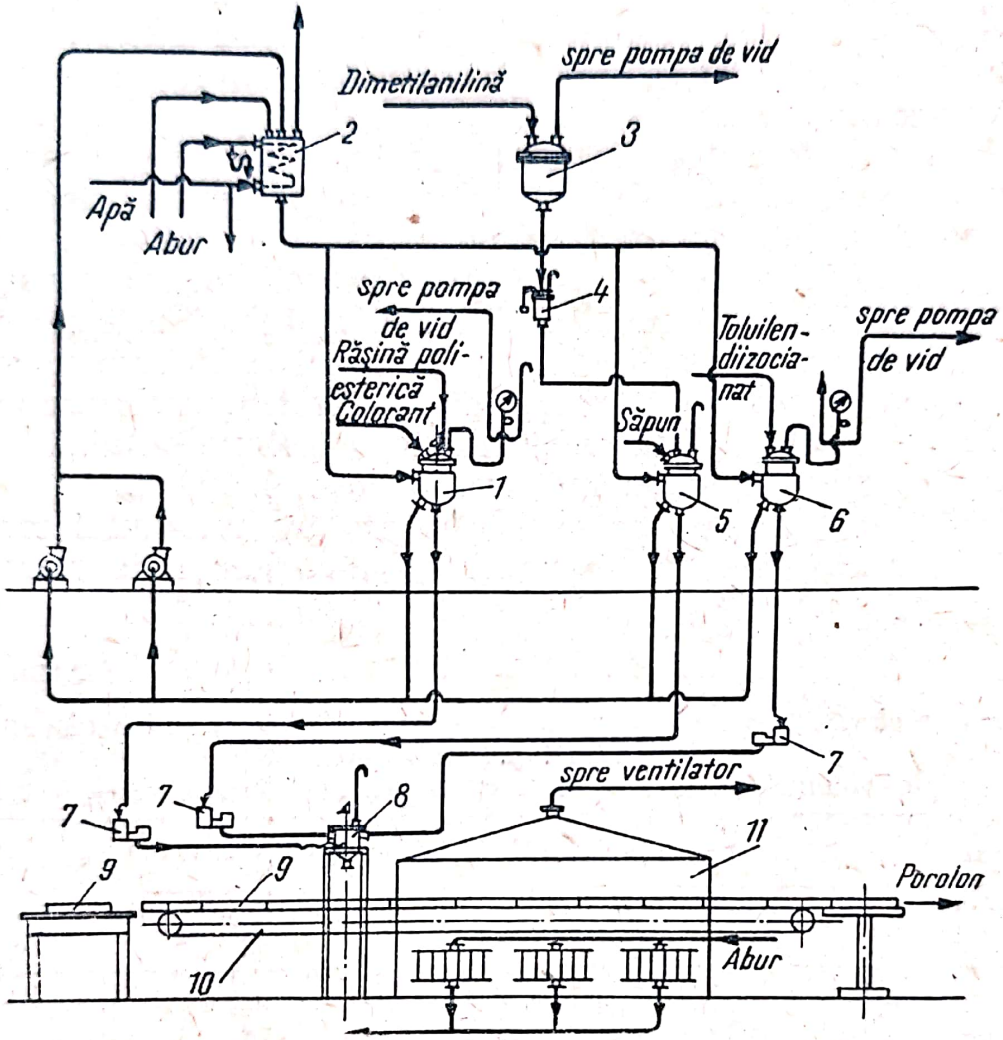


Fig. 53. Schema de fabricare a porolonului :

1 — dozator de răşină poliesterică ; *2* — fierbător ; *3* — rezervor de presiune pentru dimetil-anilină ; *4* — dozator pentru dimetil-anilină ; *5* — amestecător dozator ; *6* — dozator de diizocianat ; *7* — pompe de dozare ; *8* — mălaxor ; *9* — forme ; *10* — transportor ; *11* — cameră de uscare.

Răşina poliesterică trece în dozatorul *1* în care se introduce şi colorantul. Dozatorul *1* se încălzeşte cu apă fierbinte din fierbătorul *2*. Dimetil-anilina din rezervor se trece în vasul de presiune *3* şi prin dozatorul *4* prin curgere liberă trece în dozatorul amestecător *5*, în care se adaugă săpun. Toluilen-diizocianatul din rezervor se aspiră în dozatorul *6*. Toate dozatoarele se încălzesc cu apă caldă.

Din dozatoare, cu ajutorul pompelor de dozare *7*, prin furtunurile flexibile, reactivii se trec în amestecătorul *8*. Din

Scanned with OKEN Scanner

amestecătorul *8*, reactanții amestecați în prealabil se trec într-un jet subțire în formele *9* așezate pe transportorul în mișcare *10*.

Procesul de formare a porolonei este însoțit de degajare de azot și de aceea formele așezate pe transportor trec prin camera *11*, din care gazele se aspiră cu ajutorul unui ventilator. Camera *11* se încălzește cu abur saturat care trece prin serpentine.

Foile de spumă întărită cu grosimea de 40—50 mm nu trebuie supuse unui tratament termic suplimentar, deoarece întărirea completă se produce pe seama căldurii de reacție. La fabricarea foilor subțiri, căldura de reacție nu compensează pierderile de căldură în mediul înconjurător și este necesar un tratament termic suplimentar. În cazul cînd este necesar să se obțină materiale termorezistente, tratamentul termic se face la 100—120 °C. Dacă materialul nu trebuie să aibă o rezistență termică ridicată, întărirea se face la 60 °C.

În tabela 29 este arătată influența tratamentului termic asupra proprietăților fizico-mecanice ale spumei de material plastic (PU-101).

TABELA 29

Influența prelucrării termice asupra proprietăților fizico-mecanice ale spumei de material plastic PU-101
(greutate volumetrică ~ 0,1 g/cm³, grosimea materialului 40—50 mm)

Durata prelucrării termice ore	Rezistența de rupere la comprimare, kgf/cm²			Cantitatea de substanță extrasă %
	20 °C	130 °C	150 °C	
Fără prelucrare termică				
—	5,3	1,5	0,8	4,16
Prelucrarea termică la 100 °C				
6	4,3	1,2	1,1	—
12	4,4	1,3	0,7	—
24	3,3	1,2	0,7	—
72	4,5	1,3	1,2	—
Prelucrarea termică la 120 °C				
6	3,2	1,4	0,1	4,23
12	2,7	1,5	1,1	4,18
24	3,6	1,4	1,0	4,29
72	3,9	1,4	1,0	3,97
Prelucrarea termică la 150 °C				
6	3,9	1,4	1,0	4,21
12	4,1	1,5	1,0	3,81
24	5,0	2,1	1,4	4,53
72	7,3	4,2	2,0	3,22

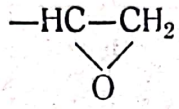
Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VII

RĂȘINILE EPOXIDICE

Răşinile epoxidice au fost sintetizate în anul 1930 ; de la această dată dezvoltarea lor a fost continuă, datorită multiplelor utilizări şi, îndeosebi, caracteristicilor lor mecanice, chimice şi electrice bune.

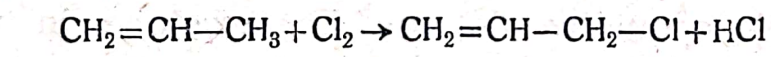
Răşinile epoxidice sînt poliesteri rezultaţi din produse de reacţie ale substanţelor care conţin grupa epoxi



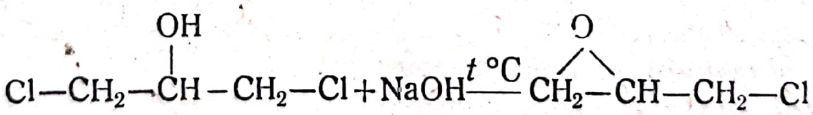
(epiclorhidrină şi altele), cu fenoli polihidroxilici (difenilolpropan, rezorcină şi alţii).

În mod curent se folosesc răşini lichide, cu o viscozitate de 8 000—20 000 cP. Cea mai mare răspîndire au căpătat-o răşinile epoxidice pe bază de epiclorhidrină şi difenilol-propan (dian).

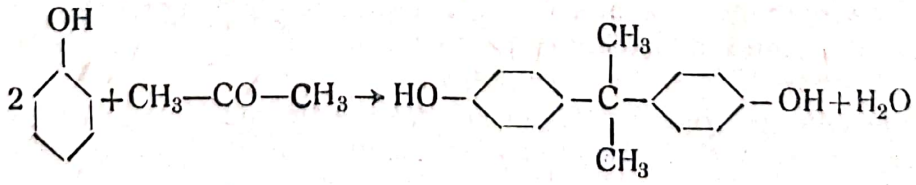
Epiclorhidrina se obţine pe scară industrială prin clorurarea propilenei la clorură de alil :



Prin tratarea clorurii de alil cu acid hipocloros se obţine diclorhidrina care, cu hidroxid de sodiu la temperatură mai ridicată, trece în epiclorhidrină. Reacţiile care au loc sînt următoarele :



Difenilolpropanul (dian-ul) se obţine prin sinteză din fenol şi acetonă :



O mare influență asupra calității rășinii epoxidice o are puritatea componenților inițiali. Astfel, conținutul în difenilolpropan chiar a unor zecimi de procent de fenol, favorizează formarea unor produse cu greutate moleculară mică. Epiclorhidrina nu trebuie să conțină mai mult de 4% adaosuri cu punct de fierbere ridicat.

În funcție de raportul dintre componenții inițiali se obțin rășini epoxidice cu greutăți moleculare diferite (de la 400 pînă la 3 000), lichide sau solide (tabela 30). Rășinile lichide (ED-5 și ED-6) sînt termoplastice, adică își mențin fuzibilitatea și solubilitatea chiar prin încălzire îndelungată pînă la temperaturi ridicate (aproximativ 200 °C). Ele se solidifică numai prin introducerea unor agenți de întărire speciali (di- și poliamine, anhidridă ftalică și altele). Rășinile solide (ED-13 și ED-15) sînt capabile de a se solidifica la temperaturi ridicate și fără introducerea agenților de solidificare. Fabricarea rășinilor epoxidice a început în R.P.R. la fabrica C. Istrati.

TABELA 30

Rășini epoxidice de diverse tipuri

Tipuri de rășini epoxidice	Raporturile molare dintre epiclorhidrină și difenilolpropan	Conținutul în grupe epoxidice, %	Greutatea moleculară	Temperatura de înmuiere, °C
ED-5	5:1	25	400	de la —7 pînă la —5
ED-6	2,3:1	18	550	de la —5 pînă la —3
ED-13	1,5:1	8—10	1 500	50—55
ED-15	1,2:1	5—7	2 200	60—70

Rășinile epoxidice sînt solubile în cetone, în unii esteri complecși și în hidrocarburi clorurate.

CARACTERIZAREA RĂȘINILOR EPOXIDICE

Pentru controlul fabricației și pentru a furniza beneficiarilor datele necesare în utilizare, rășinile epoxidice se caracterizează prin :

a. Viscozitate.
b. Echivalentul grupelor epoxi.
c. Echivalentul grupelor hidroxil.
d. Greutatea moleculară.
e. Punctul de înmuiere a rășinii.

a. *Viscozitatea* este una dintre caracteristicile importante ale rășinilor epoxi, determinînd posibilitățile de turnare, impregnare a materialelor de stratificare etc.

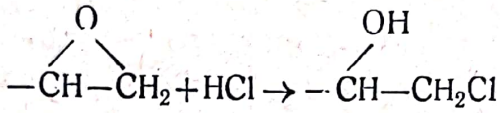
Determinarea viscozității pentru rășinile lichide se face cu un viscozimetru de tip potrivit (consistometru, rheoviscozimetru Höppler etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru determinarea indicelui de viscozitate a răşinilor solide se utilizează soluţii în solvenţi potriviţi. Se recomandă ca determinarea indicelui de viscozitate a răşinilor solide să se facă în soluţii 40% în butil carbitol (monoeterul diglicolului cu butanol). Determinarea viscozităţii acestor soluţii se poate face cu viscozimetre cu capilar (Ostwaldt, Ubellhode etc.).

b. *Echivalentul epoxi* este cantitatea de răşină, exprimată în grame, care conţine un echivalent-gram de grupe epoxi. Cunoaşterea acestei valori este importantă pentru calcularea cantităţii de întăritor ce se adaugă la prelucrare.

Determinarea echivalentului epoxi se face prin tratarea unei cantităţi cunoscute de răşină cu o cantitate de acid clorhidric şi determinarea excesului. Determinarea se bazează pe reacţia :



Produsele comerciale au un echivalent epoxi cuprins între 140—2 000, în funcţie de greutatea moleculară şi anume echivalentul epoxi creşte direct cu greutatea moleculară.

c. *Echivalentul grupelor hidroxil* este cantitatea de răşină epoxi, exprimată în grame, care conţine un echivalent-gram de grupe hidroxilice.

Determinarea echivalentului grupelor hidroxilice poate fi făcută prin mai multe metode, dintre care se vor aminti : esterificarea cu acizi, reacţia cu clorură de acetil, reacţia cu hidrură de litiu-aluminiu.

Esterificarea se face cu ulei de in la 225 °C, pînă la constanţa cifrei de aciditate pusă în evidenţă prin titrarea uleiului de in nereacţionat.

Determinarea cu clorură de acetil se face astfel : se dizolvă circa 2 g răşină în 10 ml dioxan purificat, într-un pahar de titrare de 250 ml cu dop rodat. Amestecul se încălzeşte la 60 °C şi se agită pînă la dizolvare completă. După răcire la temperatura camerei se adaugă cu pipeta 10 ml dintr-o soluţie 1,5 m clorură de acetil în toluen. Se răceşte, sub agitare, la 0 °C şi se adaugă cu pipeta 2 ml piridină. Paharul de titrare se închide cu ajutorul dopului şi se introduce într-o baie termostatată la 60±1 °C. Dopul se ridică din cînd în cînd pentru eliminarea presiunii. Se lasă în baie timp de o oră, agitîndu-se energic din 10 în 10 min. După aceasta se răceşte în baie cu gheaţă şi se adaugă 25 ml apă distilată răcită, agitîndu-se energic. Se lasă pe baia cu gheaţă încă 30 min pentru definitivarea reacţiei. Se adaugă apoi 25 ml acetonă răcită pentru a preîntîmpina formarea emulsiei, precum şi cîteva picături de indicator „roşu de crezol".

Titrarea se face cu o soluţie alcoolică 0,5 n hidroxid de sodiu pînă la virarea indicatorului (violet), ţinînd paharul de titrare în apă cu gheaţă.

Diferenţa de consum de hidroxid între proba martor şi proba cu răşină, reprezintă conţinutul în grupa hidroxil.

d. *Greutatea moleculară.*

Greutatea moleculară a răşinii joacă un rol important în obţinerea unor produse finite cu caracteristici mecanice ridicate.

Determinarea greutăţilor moleculare pentru răşinile epoxidice se poate face prin ebulioscopie.

Scanned with OKEN Scanner

e. *Punctul de înmuiere a rășinii* este în strînsă dependență de greutatea moleculară a rășinii. Pentru ilustrare se dă în continuare în fig. 53 *a* variația punctelor de înmuiere ale sărurilor epoxidice în funcție de greutatea lor moleculară.

Determinarea punctelor de înmuiere se face prin metoda inel și bilă (STAS 60-51).

Domeniile de utilizare ale rășinilor epoxidice se lărgesc repede în ultima vreme. Rășinile epoxidice se utilizează la fabricarea materialelor plastice stratificate în special a materialelor plastice armate cu sticlă (v. p. 331), a obiectelor turnate,

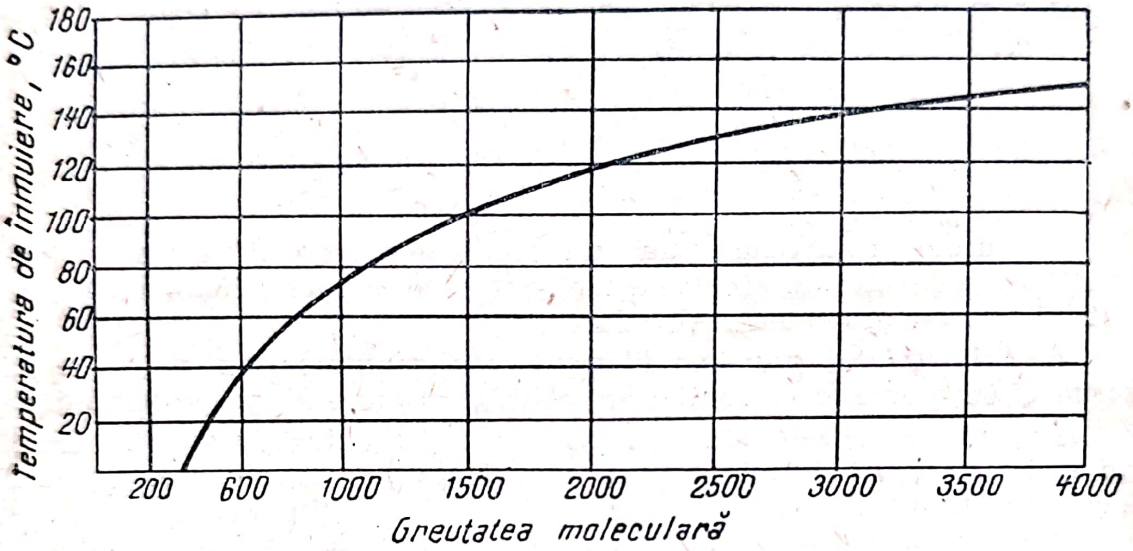


Fig. 53 *a*. Variația punctelor de înmuiere, în funcție de greutatea moleculară a rășinii epoxi.

a materialelor plastice poroase, pentru straturi de acoperire și de asemenea la fabricarea cleiurilor și cimenturilor. Obiectele turnate din rășini epoxidice nu necesită lăcuire și polisare.

Rășinile epoxidice au o contracție mică. Dacă porțelanul dă o contracție de pînă 20% la calcinare, contracția rășinii epoxidice la 180 °C este în medie de 2,1%. Obiectele turnate din rășini epoxidice nu au tensiuni interne și întrec produsele din porțelan în ceea ce privește rezistența. Conductibilitatea termică a rășinilor epoxidice se îmbunătățește prin introducerea făinii de cuarț, care se poate adăuga în cantități pînă la 200%.

Stabilitatea termică a rășinilor epoxidice turnate este după Martens 120—150 °C. Rășinile posedă o stabilitate remarcabilă față de saramură ; la încercare timp de 12 luni la 20 °C nu s-a observat o modificare a rezistenței, iar creșterea de greutate a fost în total de 1%. Produsele izolante din rășini epoxidice se utilizează pentru fabricarea izolatorilor, para-

Scanned with OKEN Scanner

trăsnetelor, manşoanelor terminale, rotoarelor, colectoarelor, izolatorilor de socluri ş.a.m.d. Izolatorii din răşini epoxidice se pot exploata la o tensiune de 10—60 kW. Se pot executa de asemenea izolatori speciali pentru tensiuni înalte, utilizaţi în condiţiile în care izolatorii de porţelan nu sînt aplicabili, deoarece la înălţimea de 12 000 m sînt supuşi acoperirii cu gheaţă. Utilizarea răşinilor epoxidice permite realizarea unor construcţii cu totul noi a produselor.

Răşinile epoxidice se utilizează de asemenea pentru acoperirea conductorilor, în calitate de compoziţii de etanşare, chituri ca şi de componenţi de compoundare pentru industria electrotehnică.

La încercarea răşinilor în ce priveşte stabilitatea la intemperii, în vezerometru timp de 2 100 h nu s-au observat nici un fel de modificări. În decursul unui an nu s-au produs variaţii ale rezistenţei la şoc şi la încovoiere. În atmosfera care conţine o cantitate apreciabilă de oxigen, s-a remarcat o oarecare micşorare a rezistenţei la şoc. Răşinile epoxidice sînt stabile în prezenţa uleiurilor minerale la temperaturi între 20—100 °C.

Procesul fabricării răşinilor epoxidice constă în următoarele. În aparatul de reacţie, prevăzut cu agitator şi pus în legătură cu un răcitor cu reflux ascendent, se introduce epiclorhidrină şi difenilolpropan. Amestecul se încălzeşte pînă la 60 °C şi se introduce treptat (timp de 2 h) o soluţie de sodă caustică 50%. După terminarea introducerii sodei caustice, condensarea se continuă încă 2 h, apoi, răşina obţinută se spală cu apă pentru îndepărtarea excesului de sodă caustică şi sare, se dizolvă în toluen şi se filtrează. După distilarea apei şi a solventului, la 110—130 °C, se obţine o răşină vîscoasă de culoare galbenă.

Trebuie acordată o atenţie deosebită procesului de spălare a răşinii de soda caustică şi clorura de sodiu. O spălare insuficientă de aceste adaosuri micşorează în mod pronunţat calitatea răşinilor epoxidice, în special proprietăţile lor dielectrice.

SOLIDIFICAREA RĂŞINILOR EPOXIDICE

Prin introducerea de adaosuri de diferite substanţe, răşinile epoxidice se pot solidifica, adică pot trece într-o stare infuzibilă şi insolubilă. Procesul de solidificare are loc prin reacţia grupelor epoxi şi hidroxil cu grupele reactive ale substanţelor introduse pentru a produce solidificarea.

Scanned with OKEN Scanner

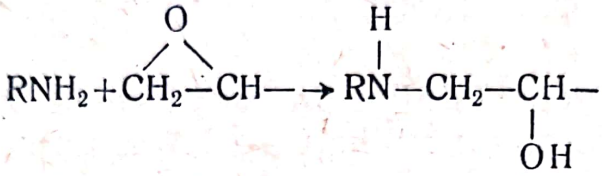
Aminele primare (RNH_2) și secundare (R_2NH) sînt cele mai utilizate ca agenți de întărire pentru rășinile epoxidice. Fiecare grupă aminică primară este capabilă teoretic să reacționeze cu două grupe epoxi. Astfel o diamină :

$$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$$

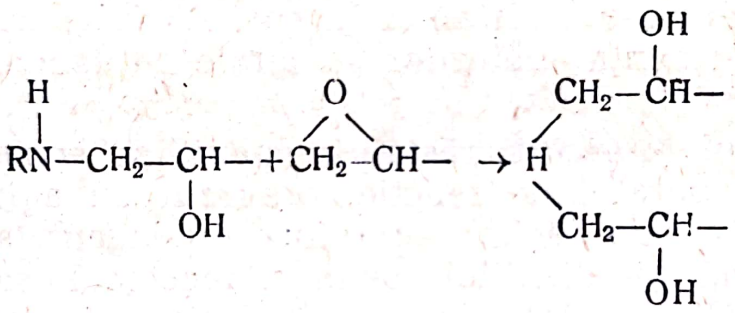
este capabilă să reacționeze cu patru grupe epoxi deoarece are patru atomi de hidrogen activi legați de atomii de azot.

Reacțiile rășinilor epoxidice cu aminele primare decurg astfel :

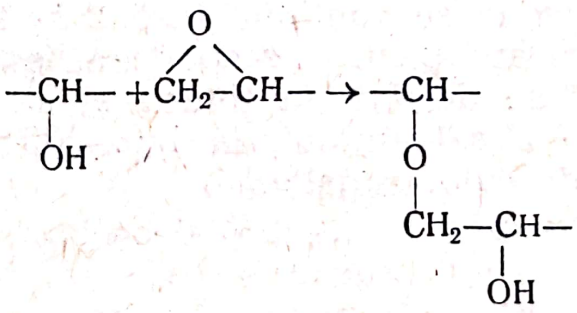
1. Grupa epoxi reacționează cu amina primară formînd o amină secundară :



2. Amina secundară formată reacționează cu o nouă grupă epoxi formînd o amină terțiară :



3. Reacția grupelor hidroxilice astfel formate, cu grupe epoxi :

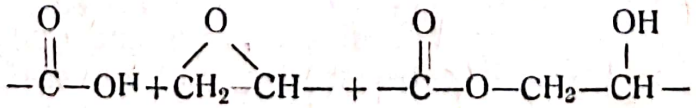


Pentru ilustrare se dă diagrama vitezelor globale de reacție dintre fenil-glicidil-eter și *n*-butilamină (fig. 53 *b*).

Acizii organici sînt utilizați în special pentru esterificarea rășinilor cu greutăți moleculare mari destinate lacurilor. Anhidridele acizilor sînt utilizate mai mult ca întăritori pentru rășini lichide.

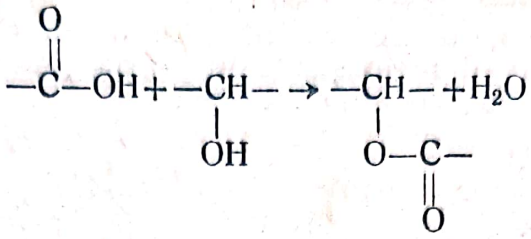
Reacțiile care au loc la întărirea rășinilor epoxidice cu acizi organici pot fi formulate astfel :

1. Esterificare prin reacția dintre acid și grupa epoxi :



Scanned with OKEN Scanner

2. Esterificare prin reacția dintre acid și grupe hidroxil existente în rășină sau formate în reacția anterioară.



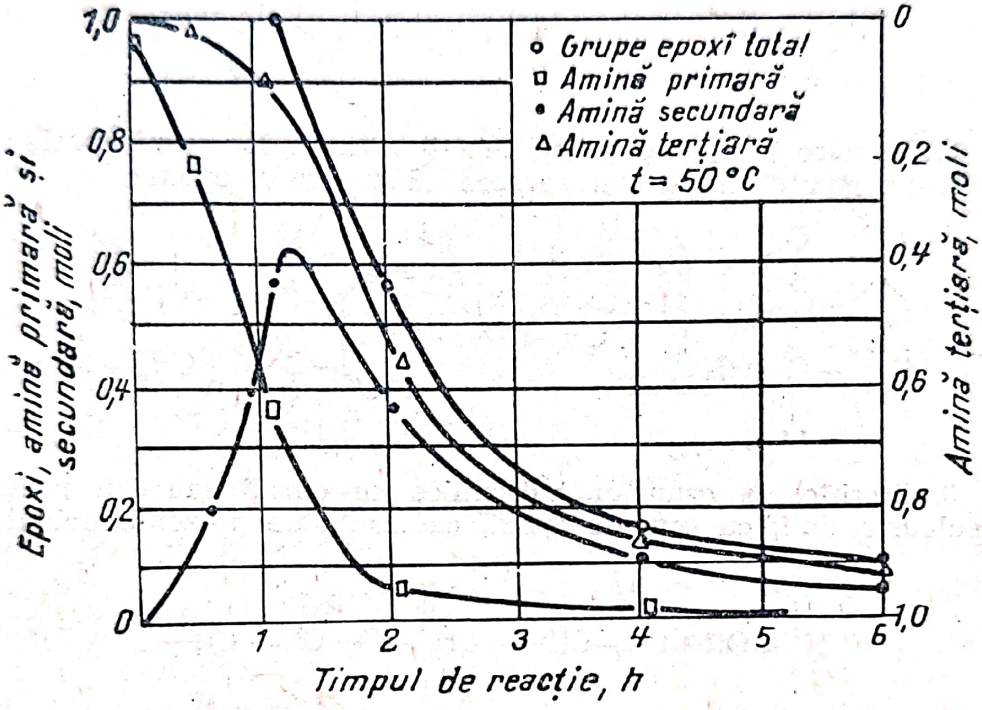
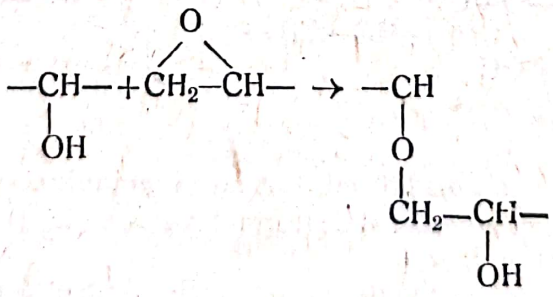
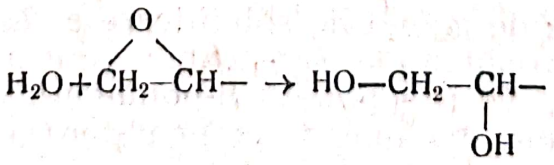


Fig. 53 *b*. Reacția dintre cantități echivalente de *n*-butil-amină și fenil-glicidil-eter.

3. Eterificare prin reacția dintre grupele hidroxil și grupările epoxi :

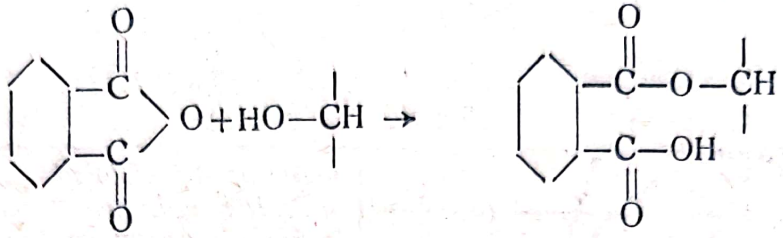


4. Hidratarea grupelor epoxi :



Anhidridele reacționează similar cu acizii organici dar reacțiile sînt mai complexe din cauza absenței apei în moleculă și a necesității de activare a structurii anhidridice.

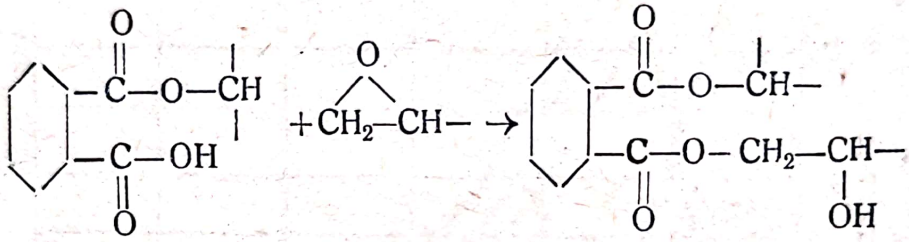
Prima reacție care are loc este cea de deschidere a ciclului cu ajutorul grupei hidroxil preexistente în rășină (sau cu urme de apă) și formarea monoesterului, conform reacției :



(1)

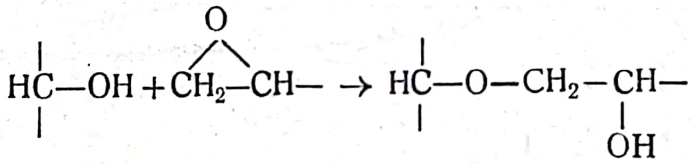
Ca urmare a acestei prime reacții mai au loc următoarele :

2. Reacția dintre grupa carboxilică și grupa epoxi :



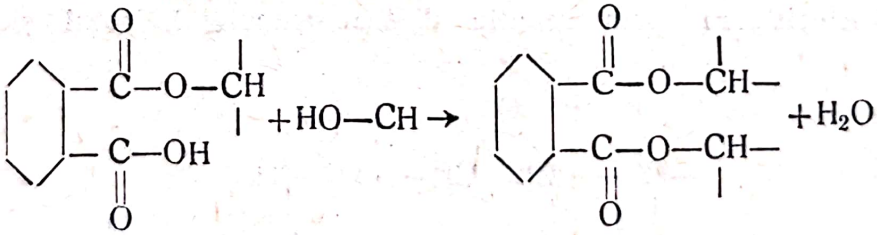
(2)

3. Eterificarea grupelor hidroxilice ce există sau iau naștere în moleculele rășinii, cu grupele epoxi, catalizate de prezența acidului :



(3)

4. Reacția dintre monoester și grupările hidroxilice cu formarea diesterului și a apei :



(4)

5. Hidroliza anhidridei cu formarea acidului.

6. Hidroliza monoesterului (format în reacția 1) cu apa, cu formare de acid și grupări hidroxil.

În fig. 53 *c* se pot vedea raporturile dintre diversele produse formate la întărirea rășinilor epoxi cu anhidride.

În calitate de agenți de solidificare a rășinilor epoxidice, se utilizează următoarele substanțe : pentru solidificarea la rece (la 25 °C), diferite polietilen-poliamine, hexametilen-diamine, metafenilen-diamine și altele ; pentru solidificarea la

Scanned with OKEN Scanner

temperaturi ridicate, anhidridele maleică și ftalică, diciandiamină, melamină, rășini ureo-formaldehidice, fenol-formaldehidice și rășini anilino-formaldehidice cu greutatea moleculară scăzută. Durata solidificării depinde de temperatură și de dimensiunile pieselor supuse solidificării.

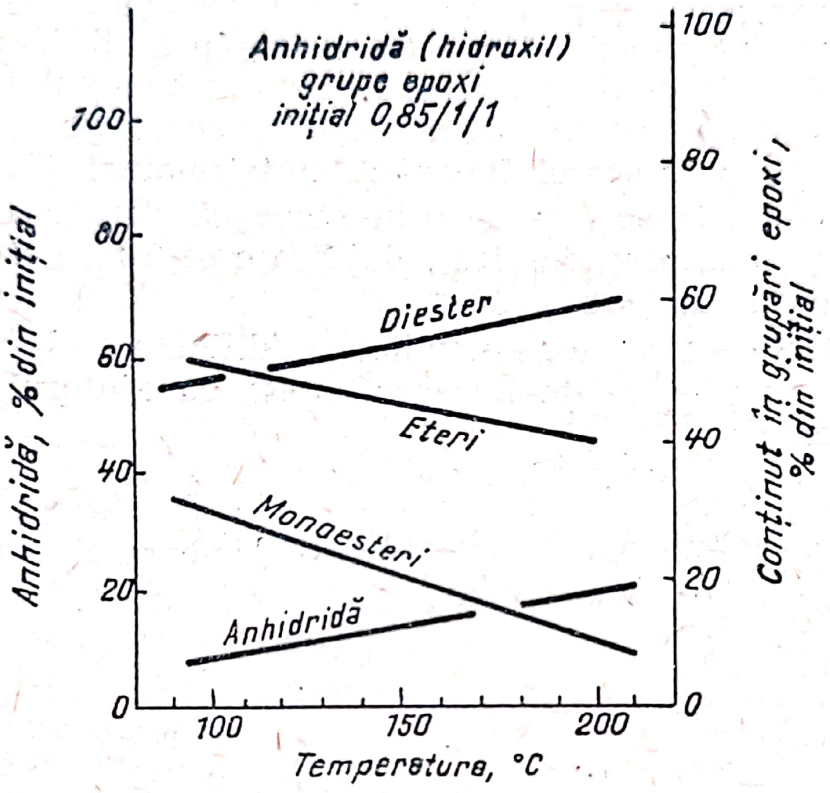


Fig. 53 *c*. Efectul temperaturii asupra legăturilor chimice la întărirea rășinii epoxi cu anhidridele.

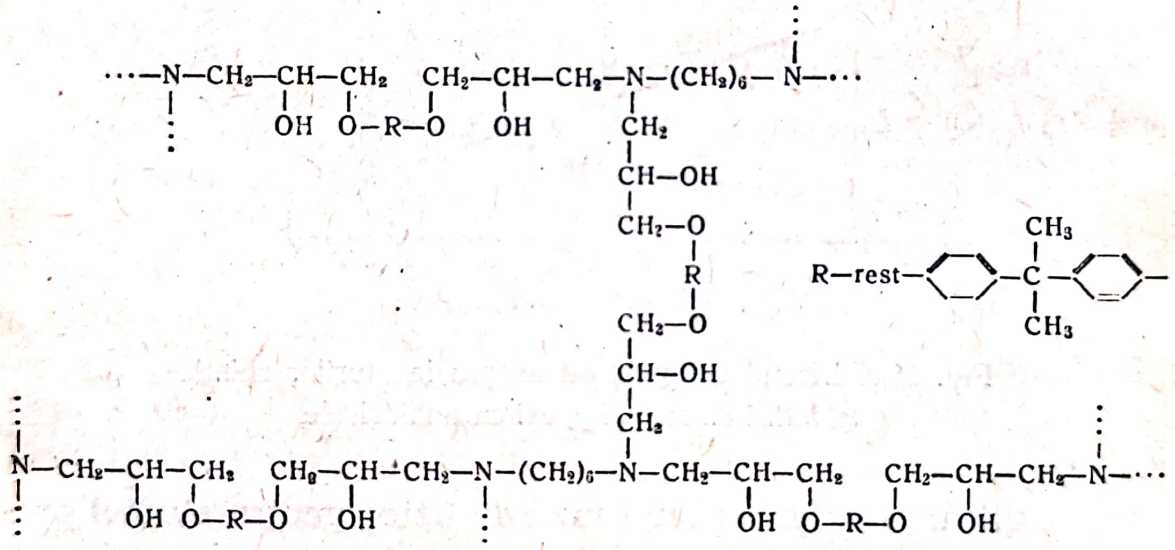
Utilizarea celor mai noi metode fizice pentru studiul proceselor de solidificare a rășinilor epoxidice cu ajutorul aminelor, a confirmat desfășurarea reacției între amină și grupa epoxi. Cu ajutorul spectrelor infraroșii s-a constatat dispariția aproape completă a aminei după cîteva minute de la introducerea ei în rășină. Grupele epoxidice nu au dispărut complet după solidificare ; o oarecare cantitate a acestor grupe s-a păstrat chiar după solidificarea rășinii, timp de cîteva zile.

Pentru determinarea vitezei de solidificare, se poate folosi plastomerul lui I. F. Kanaveț. Cu acest aparat la o temperatură dată se poate determina durata necesară de solidificare. Experiențele au arătat că agenții de întărire cei mai activi pentru rășina epoxidică ED-6 sînt hexametilen-diamina, diciandiamina și polietilen-poliaminele.

Scanned with OKEN Scanner

Studiul termomecanic al procesului de solidificare a arătat că, rășinile epoxidice ED-6 în stare solidificată, prezintă o elasticitate ridicată (la temperaturi ridicate) și o stabilire practic totală a formei inițiale după îndepărtarea tensiunii care produce deformarea. Modulul de elasticitate al rășinilor epoxidice, care au fost solidificate cu o cantitate mică de agent de solidificare (de exemplu cu 6,5% polietilenpoliamină) este de 3—3,5 ori mai mic decît modulul de elasticitate al rășinilor fenol-formaldehidice, care au fost supuse solidificării cu ajutorul hexametilen-tetraminei (6,5%). Elasticitatea ridicată se explică prin aceea că structura tridimensională a rășinilor epoxidice solidificate este formată de legături transversale rare și lungi.

Structura rășinilor epoxidice solidificate cu hexametilendiamină, pare-se, poate fi reprezentată cu ajutorul următoarei scheme :



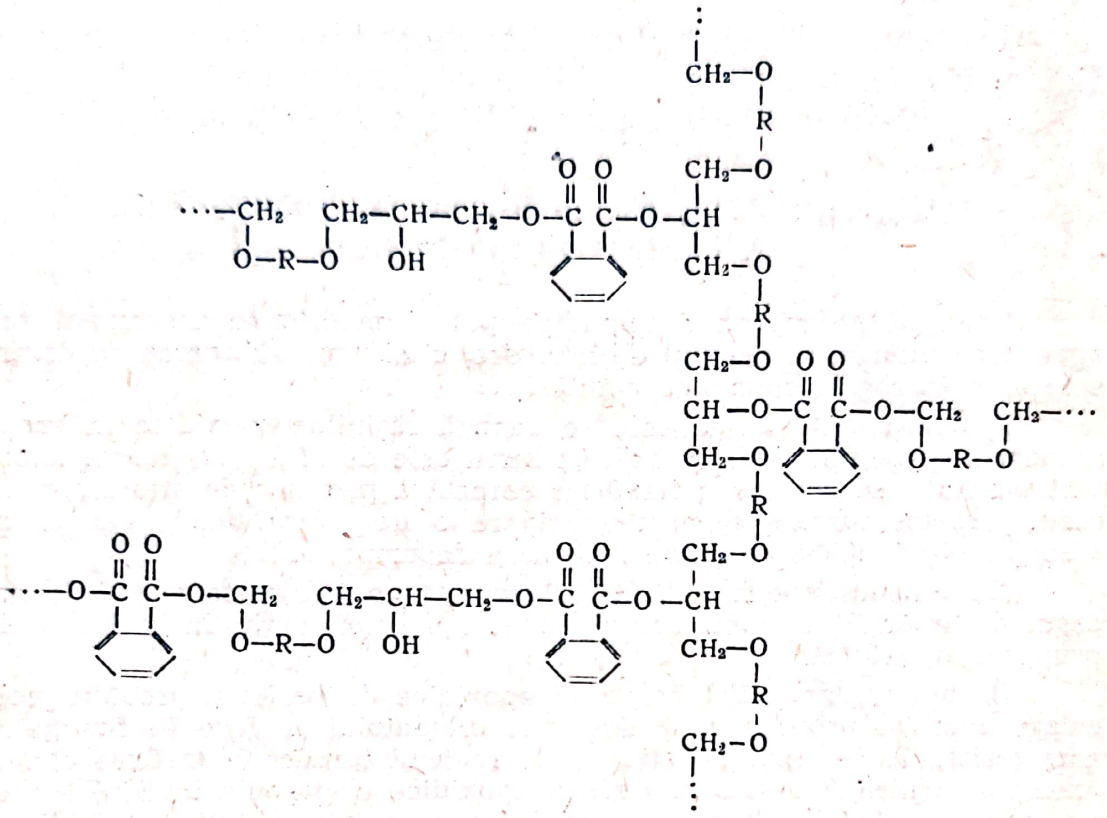
După cum reiese din această schemă, grupele amino primare ale diaminei reacționează cu grupele epoxi marginale ale moleculelor liniare ale rășinii epoxidice, în care caz legarea catenelor se realizează pe seama celor doi atomi de hidrogen mobili din grupa aminică primară.

În cazul folosirii poliaminelor ca agenți de întărire formarea catenelor este posibilă datorită existenței în molecula agentului de întărire a mai mult de două grupe aminice.

La solidificarea rășinilor epoxidice cu anhidridă ftalică, formarea structurii spațiale are loc după cît se pare pe seama întrării în reacție cu anhidrida ftalică nu numai a grupelor epoxi marginale ale catenelor liniare, ci și a grupelor hidro-

Scanned with OKEN Scanner

xilice care se află în mijlocul catenei. Prin urmare structura rășinii solidificate trebuie în mod schematic să aibă următorul aspect:



Mărirea temperaturii de vitrifiere (în cazul dat a stabilității termice) a rășinilor epoxidice solidificate poate fi obținută prin încălzirea lor îndelungată ulterioară la 100—200 °C. Durata de încălzire necesară depinde de temperatura și de natura chimică a agentului de întărire utilizat.

Cantitatea de agent de întărire se calculează în funcție de agentul de întărire și de echivalentul epoxi al rășinii (v. p. 275).

De exemplu se presupune că rășina ce urmează a fi întărită are un echivalent epoxi 200, iar agentul de întărire este *m*-fenilen-diamină.

m-Fenilen-diamina are greutatea moleculară 108 și conține patru hidrogeni activi, deci $^1/_4$ din această cantitate (27 g) conțin un echivalent gram de hidrogen activ, deci această cantitate va fi suficientă pentru 1 echivalent epoxi de rășină, care, în cazul arătat, se găsește în 200 g rășină. Exprimînd în procente, în cazul anterior sînt suficiente 13,5 părți de *m*-fenilen-diamină la 100 părți de rășină.

În mod cu totul similar se calculează și cantitățile de anhidridă necesare pentru întărire.

Din practică s-a observat că această cantitate (mol/mol) nu este necesară ci poate fi redusă cu circa 15%. Din această cauză în practică se folosesc 0,85 moli echivalenți de agent de întărire la 1 mol echivalent epoxi.

Pentru agenții catalitici de întărire, cantitatea necesară se determină prin încercări, în mod empiric. În general se utilizează 5—15 părți întă-

ritor la 100 părți răşină. Cantitatea de întăritor catalitic trebuie să asigure pe de o parte chemosorbția impurităților care inhibează procesul de polimerizare, precum şi cantitatea necesară catalizării procesului de polimerizare.

În tabela 31 sînt date proprietățile fizico-mecanice şi dielectrice ale răşinilor epoxidice solidificate de tipurile ED-6, ED-13 şi ED-15 (probele s-au solidificat după turnare).

DILUANȚI, UMPLUTURI ŞI RĂŞINI DE MODIFICARE A RĂŞINILOR EPOXIDICE

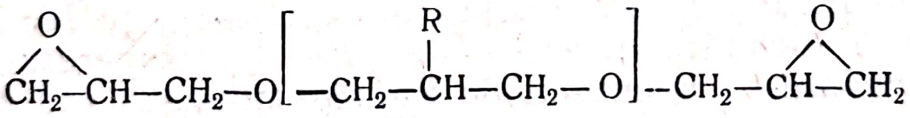
Proprietățile răşinilor epoxidice pot fi modificate nu numai prin agenții de întărire şi regimul de încălzire, ci şi prin adăugarea de diverse substanțe în răşina epoxidică neîntărită.

Diluanții sînt lichide care se adaugă răşinilor epoxidice în scopul reducerii viscozității acestora. Acest lucru este de multe ori foarte important pentru a se asigura o îmbibare corectă a pînzelor de stratificare, în cazul pieselor turnate (pentru a asigura o dezaerare bună) sau pentru a se putea adăuga o cantitate mai mare de umplutură.

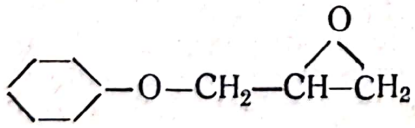
Ca diluanți pot fi utilizați substanțe care iau parte activă la procesul de întărire (diluanți activi), substanțe care conțin în molecula lor gruparea epoxidică.

Se pot utiliza astfel fie răşini epoxidice de bază cu greutăți moleculare mici fie propilen-oxid. Alegerea diluantului se face în funcție de caracteristicile ce trebuie obținute, de regimul termic de întărire etc. De exemplu, pentru diluarea unei răşini epoxidice ce trebuie întărită la cald nu se va putea folosi propilen-oxidul din cauza volatilității sale ridicate.

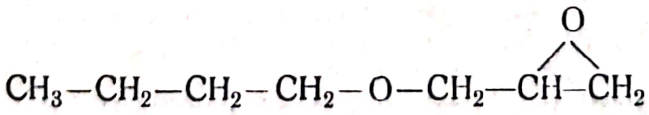
În continuare, se indică o serie de diluanți pentru răşinile epoxidice, folosiți în mod curent în acest scop.

1. 

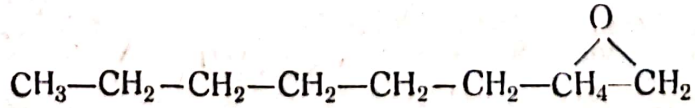
Răşină epoxidică cu greutate moleculară mică (circa 300) :

2. 

Fenil-glicidil eter (greut. mol. 150) ;

3. 

Butil-glicidil eter (greut. mol. 130) ;

4. 

Octilen-oxid (greut. mol. 128) ;

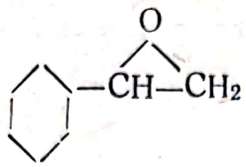
Scanned with OKEN Scanner

TABELA 31

Proprietățile fizico-mecanice și dielectrice ale rășinilor epoxidice, solidificate cu diverși agenți de întărire (cantitatea de agent de întărire, în % față de greutatea rășinii)

Caracteristici	Rășina ED-6			Rășina ED-13		Rășina ED-15	
	30% anhidridă maleică	6,5% polietilen-poliamină	7% hexametilendiamina	20% anhidridă ftalică	30% anhidridă maleică	20% anhidridă ftalică	30% anhidridă maleică
Tangenta unghiului pierderilor dielectrice (la 10^6 Hz)							
la 20 °C	0,014	0,021	0,023	0,013	0,018	0,024	0,020
la 100 °C	—	—	—	0,032	—	0,054	—
Rezistența specifică de volum							
la 20 °C	$1,5 \cdot 10^{14}$	$3,6 \cdot 10^{14}$	$3,0 \cdot 10^{15}$	$8,7 \cdot 10^{14}$	$6,5 \cdot 10^{14}$	$8,4 \cdot 10^{14}$	$4,7 \cdot 10^{14}$
la 100 °C	—	—	—	$1,7 \cdot 10^{14}$	—	$8,4 \cdot 10^{13}$	—
Rezistența electrică kV/mm	—	—	—	29,8	26,2	29,4	26,2
Permeabilitatea dielectrică (10^6 Hz)	4,1	4,3	4,85	4,0	2,8	4,3	3,7
Rezilienta specifică kgf · cm/cm²	8,65	7,10	7,0	6,5	1,9	6,0	5,0
Rezistența de rupere la încovoiere statică, kgf/cm²	1 000	100	70	—	614	—	814
Rezistența termică după Martens, °C	100	—	—	84	68	77	76
Duritate după Brinell, kgf/mm²	17,2	1,83	—	—	28,9	—	26,5
Absorbția de apă în 24 h, %	—	—	—	—	0,159	—	0,062

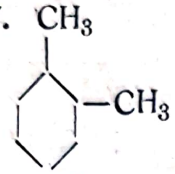
Scanned with OKEN Scanner

5. 

Stiren-oxid (greut. mol. 120), (puțin utilizat, toxic) ;

6. $CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2$ (O)

Alil-glicidil eter (greut. mol. 114) ;

7. 

Xilen (greut. mol. 98), (nereactiv, diluant inert) ;

8. $Cl-CH_2-CH-CH_2$ (O)

Epiclorhidrină (greut. mol. 92), (puțin utilizat) ;

9. $CH_3-CH-CH_2$ (O)

Propilen-oxid (greut. mol. 56), (puțin utilizat, volatil).

În fig. 53 *d* se arată variația viscozității rășinilor epoxidice în funcție de cantitatea de diluant.

Cantitatea de diluant, așa cum s-a menționat și anterior, variază în funcție de caracteristicile rășinii ce trebuie obținută. În general, adaosurile de diluanți variază, în mod normal, între 5 și 10 părți la 100 p. rășină. În unele cazuri se ajunge însă pînă la 20 p. la 100 p. rășină.

În cazul adăugării diluanților activi cantitatea de agent de întărire variază, după cum se poate vedea din fig. 53 *e*.

Diluanții scad caracteristicile mecanice, electrice și chimice ale rășinilor epoxidice.

Materialele de umplutură se adaugă în mod frecvent la rășinile epoxidice în unul din următoarele scopuri :

— reducerea prețului de cost ;
— reducerea coeficientului de dilatare termică ;
— creșterea conductibilității termice ;
— micșorarea adeziunii pe matriță ;
— mărirea timpului de întărire ;
— obținerea de caracteristici de curgere tixotropice ;
— mărirea rezistențelor mecanice.

Ca materiale de umplutură se pot utiliza atît substanțe organice (fire și fibre de bumbac, făină de lemn), cît și anorganice (azbest, mică), metalice (pulbere de cupru, fier, aluminiu etc.).

Scanned with OKEN Scanner

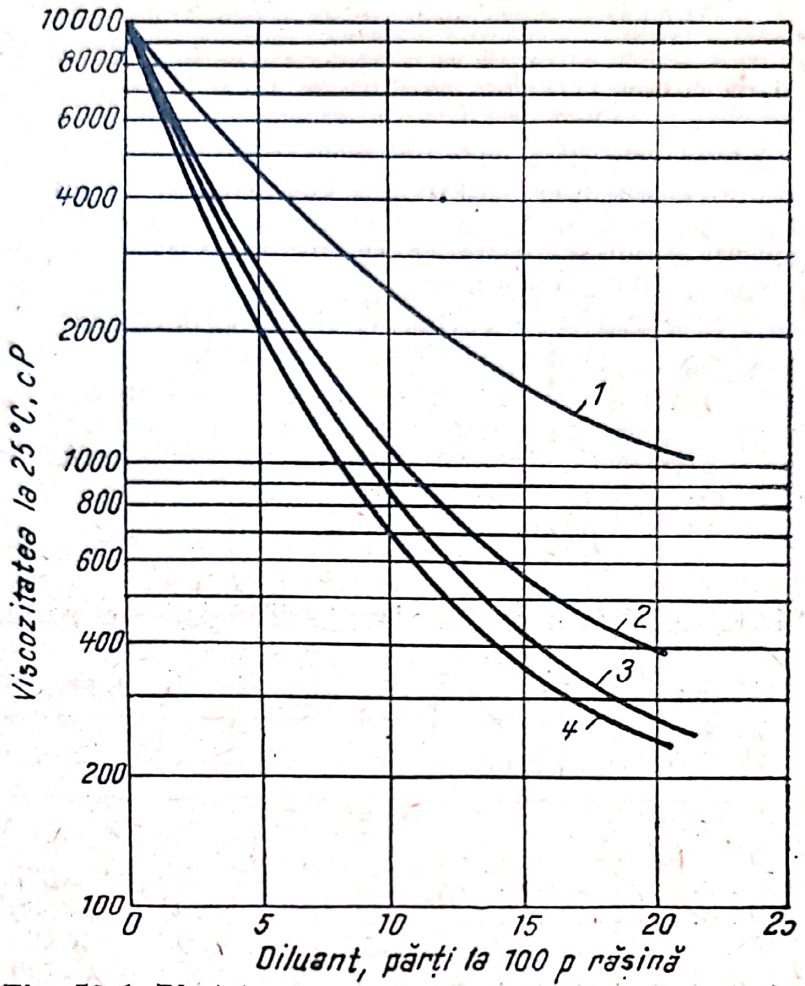


Fig. 53 *d*. Efectul concentrației de diluant asupra viscozității rășinilor epoxi :

1 — fenilglicidil-eter ; *2* — stiren-oxid ; *3* — alilglicidil-eter ; *4* — xilen.

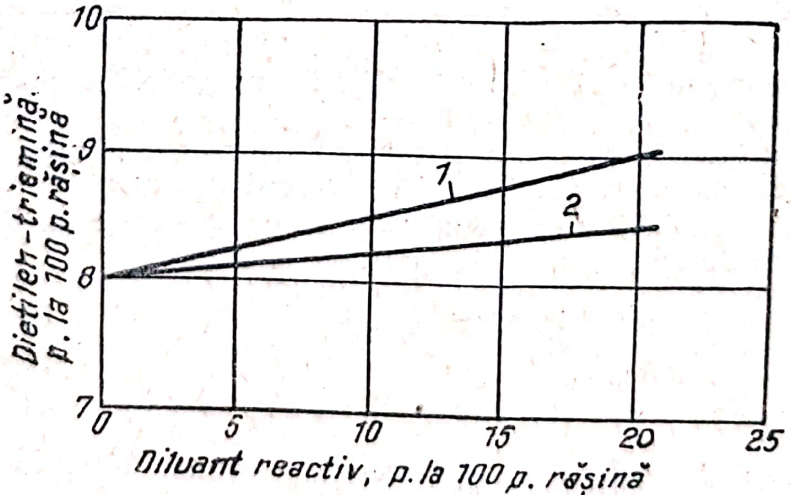


Fig. 53 *e*. Variația cantității de întăritor în funcție de concentrația diluantului :

1 — alilglicidil-eter ; *2* — fenilglicidil-eter.

Cantitatea de material de umplutură variază după natura materialului de umplutură, posibilitățile de prelucrare la obiectul finit (din punct de vedere al viscozității rășinii șarjate) și caracteristicile dorite pentru piesa finită.

Materialele cu greutate specifică aparentă mică (azbest de exemplu) ridică puternic viscozitatea rășinii la concentrații relativ mici (circa 25 p. la 100 p. rășini). Cantitățile din materiale de umplutură cu greutăți specifice aparente medii și grele ce se pot adăuga rășinii pot crește la 200—300 p. pentru 100 părți rășină.

În tabela 31 *a* sînt date variațiile viscozității rășinilor epoxidice cu timpul și concentrația materialului de umplutură.

O importanță mare asupra rezistenței lipiturilor o are tratamentul suprafețelor de contact. În unele cazuri, pentru a se obține o legătură satisfăcătoare, suprafețele sînt asperizate (prin sablare, hîrtie abrazivă), degresate (cu solvenți) și apoi uscate.

TABELA 31 a

Efectul umpluturii asupra viscozității rășinilor epoxidice

Umplutura	Viscozitatea, cP, 25 °C			
	20%	35%	50%	65%
Rășina neumplută		1 100		
Azbest	3 850	23 650	100 000	—
Mică	2 100	4 800	54 500	—
Pulbere de flint	2 200	4 300	39 500	—
Quarț	2 100	3 750	13 150	100 000
Ciment portland	1 950	2 400	4 100	19 300
Pulbere de aluminiu	2 100	3 100	4 600	34 500
Barită	1 700	2 450	4 200	17 200

Se recomandă însă ca pentru lipirile cu solicitări ridicate, suprafețele de lipire să fie tratate chimic.

Pentru lipiturile pe oțel se recomandă imersarea pieselor într-o soluție 10% silicat de sodiu la 60 °C, spălare cu apă și uscare.

Oțelul inoxidabil se tratează pentru un timp scurt (1—2 min) cu o soluție cu următoarea compoziție (părți în greutate).

Acid clorhidric conc	50
Perhidrol (30%)	2
Formaldehidă	10
Apă	45

Aliajele de cupru se tratează cu o soluție (părți în greutate) formată din :

Clorură ferică soluție 42%	15
Acid azotic conc	30
Apă	197

Scanned with OKEN Scanner

Aliajele de titan se curăță superficial cu o soluție ce conține (părți în greutate) :

Acid azotic conc.	9
Acid fluorhidric 50%	1
Apă	30

Sticla și aluminiul se prepară pentru lipire prin imersie într-o soluție formată din (părți în greutate) :

Bicromat de sodiu	66
Acid sulfuric 96%	666
Apă	1 000

Tratarea se face la 70 °C timp de 10 min.

Cauciucul se introduce pentru 5—10 min în acid sulfuric concentrat. Cînd acest lucru nu este posibil (din cauza dimensiunii piesei sau necesității protejării celorlalte suprafețe) se poate aplica o pastă formată din barită cu acid sulfuric concentrat.

După spălare și uscare, prin flexiuni ale materialului apar fisuri fine, superficiale, care măresc mult rezistența lipiturii.

Materialele poroase nu necesită decît o degresare cu solvenți urmată de o bună uscare.

Spălarea se face cu acetat de amil, acetonă, metil-etil cetonă sau alcool.

RĂȘINILE EPOXIFURANICE

În ultima vreme au căpătat o răspîndire rășinile epoxidice combinate cu cele furanice. Materialele stratificate epoxifuranice (v. mai jos) posedă o stabilitate față de acizi mai bună decît materialele stratificate obținute pe bază de rășini epoxidice pure. Prelucrarea unor astfel de materiale se realizează de obicei cu ajutorul formării prin contact. Rășinile epoxifuranice se solidifică prin încălzire cu ajutorul diferiților agenți de întărire, de exemplu *m*-fenilen-diamină (10—15% din greutatea rășinii).

Se pot utiliza în calitate de agenți de întărire de asemenea și trietil-tetramino-piperidină și dietil-amino-propil-amină. Stabilitatea rășinilor epoxifuranice solidificate cu ajutorul aminelor este mai mare decît stabilitatea rășinilor epoxidice obișnuite.

Viscozitatea rășinilor epoxidice scade apreciabil prin adăugarea de rășini furanice. Pentru o scădere și mai pronunțată a viscozității rășinilor epoxifuranice, se adaugă o cantitate oarecare de xilen. Aceasta are o importanță deosebită cînd amestecul conține un agent de umplutură (de obicei cretă).

Scanned with OKEN Scanner

Cleiurile epoxidice

Cu ajutorul cleiurilor epoxidice se lipesc metale, cauciuc cu metale, cauciuc cu materiale plastice. Cleiurile pe bază de rășini epoxidice au o largă întrebuințare în industria electrotehnică și în industria de avioane. În S.U.A. s-a fabricat cleiul denumit Epon VIII special pentru industria de avioane. Rezistența de încleiere a diferitelor materiale cu acest clei este ilustrată de următoarele date:

	Rezistența medie kgf/cm²
Oțel/oțel	357
Aluminiu/aluminiu	448
Bachelită/bachelită	273 [1])
Oțel/aluminiu	448
Oțel/textolit de sticlă	357
Oțel/bachelită	259 [1])
Cupru/nichel	355
Cupru/cupru	245

Astfel de cleiuri se folosesc la asamblarea modelelor metalice de avioane pentru încercări în tunelul aerodinamic.

În industria U.R.S.S. se folosesc compoziții de cleiuri pe baza rășinii ED-6 cu diferite cantități de agenți de întărire:

6,5% polietilen-poliamină 30% anhidridă maleică 40% anhidridă ftalică 15% *m*-fenilen-diamină	pentru îmbinări încleiate rigide
Agent de întărire+20 dibutilftalat Agent de întărire +10% tiocol Agent de întărire +15—20% trifenilfosfat	pentru îmbinări încleiate cu elasticitate ridicată

Cleiurile pe bază de rășini ED-6 și ED-5, care se solidifică la rece, cu agenți de întărire polietilen-poliamină sau hexametilen-diamină se folosesc în acele cazuri cînd nu este permisă prezența agenților de întărire care provoacă coroziunea și ridicarea temperaturii. Cleiurile care se solidifică la cald pe baza acelorași rășini folosind ca agenți de întărire anhidridă maleică se utilizează pentru îmbinările încleiate de rezistență mai mare.

Procesul tehnologic de obținere a cleiurilor care se solidifică la rece pe bază de rășini epoxidice, constă în următoarele. Rășinile ED-6 și ED-5 se încălzesc în prealabil în termostat sau pe baie de apă, încălzită la 60—80 °C și la această

[1]) Descompunerea bachelitei.

temperatură se cîntăresc în recipientul pentru prepararea cleiului. Apoi răşinii i se adaugă repede hexametilen-diamină topită şi se agită cu grijă. La folosirea polietilen-poliaminei, aceasta se introduce direct în răşină şi se amestecă timp de 5—7 min. Agentul de întărire se ia în proporţie de 5—6 părţi greutate la 100 părţi greutate răşină (ED-5 sau ED-6). Dacă cleiul obţinut are o viscozitate ridicată i se adaugă o anumită cantitate de solvent (acetonă, alcool).

La fabricarea cleiurilor care se întăresc la cald, anhidrida maleică cîntărită în prealabil se topeşte într-un vas închis, pe foc sau în termostat la 60 °C şi se amestecă cu grijă cu răşina timp de 5 min. Ţinînd seama că durata de utilizare a cleiurilor preparate nu este mare (45—75 min), se recomandă ca cleiul să se prepare după pregătirea pieselor care trebuie încleiate.

Produsele care s-au acoperit cu clei se menţin la aer pînă la „deslipire" după care în cazul cînd se lucrează cu solvent se aplică al doilea strat de clei şi produsul se menţine din nou la aer pînă la „deslipire".

Dacă în compoziţia cleiului se află un solvent, atunci după îndepărtarea lui suprafeţele care trebuie încleiate se apasă etanş una de cealaltă cu ajutorul unei prese cu şurub sau al altor dispozitive şi se menţin timp de 24 h la temperatura cemerei.

La folosirea ca agent de întărire a anhidridei maleice, piesele încleiate se introduc în termostat şi se menţin timp de 6 pînă la 8 h la 120 °C, apoi 4—6 h la 150 °C. În cazul cînd nu se poate ridica temperatura pînă la 150 °C durata menţinerii la 120 °C se prelungeşte pînă la 16—24 h.

La încleierile cu răşină ED-6 sau ED-5, avînd ca agent de întărire hexametilen-diamina sau polietilen-poliamina, este de dorit ca după solidificarè timp de 24 h la temperatura camerei, să se menţină produsul timp de 4—6 h la 150 °C.

Cleiurile obţinute pe bază de răşini fenol-formaldehidice compoundate cu răşini epoxidice posedă calităţi ridicate. Pentru fabricarea acestor cleiuri se pot utiliza nu numai răşinile de tip rezolic, ci şi cele de tip novolac. Cantitatea de răşini epoxidice poate să ajungă la 20—30% faţă de greutatea răşinii de tip novolac. Ca solvent se foloseşte acetona sau metil-etilacetona, iar ca agent de întărire a răşinilor fenol-formaldehidice — hexametilen-tetramina.

Stabilitatea termică a răşinilor epoxidice se măreşte prin introducerea unor substanţe de umplutură, de exemplu făină de cuarţ.

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența îmbinării încleiate depinde de felul materialului care a fost lipit. Astfel, la încleierea unor obiecte din oțel inoxidabil, la 50—60 °C se obține o rezistență ridicată a îmbinării încleiate, însă metale cum ar fi fierul și cuprul accelerează oxidarea și descompunerea rășinii în special la temperaturi ridicate. Prin acțiunea îndelungată a temperaturii, în unele cazuri are loc distrugerea totală a rășinii, care este însoțită de carbonizare.

O influență destul de importantă asupra rezistenței îmbinării încleiate o are de asemenea metoda curățirii metalului. Suprafața produselor care se supun încleierii se curăță cu hîrtie șmirghel, după care se spală cu acetonă, acetat de etil sau alcool și se usucă la aer. Suprafețe din duraluminiu, aluminiu, sticlă, porțelan și ceramică nu trebuie curățite cu hîrtie șmirghel.

PRODUSE EPOXIDICE COMPOUNDATE

În prezent o întrebuințare largă o au produsele epoxidice de compoundare. Acestea se obțin prin compoundarea rășinilor epoxidice cu alte rășini, plastifianți și substanțe de umplutură. Procesul de preparare a acestor produse de compoundare constă în aceea că, rășinii epoxidice, încălzită la 60—80 °C se adaugă sub agitare plastifiantul, substanța de umplutură, agentul de întărire după care masa se toarnă în formă.

În tabela 32 se dau proprietățile dielectrice ale produselor de compoundare K-293 și K-168.

TABELA 32

Proprietățile dielectrice ale produselor epoxidice compoundate

	Rezistența electrică specifică de volum Ω·cm	Tangenta unghiului pierderilor dielectrice (la 10^6 Hz)
Compound K-293		
după confecționare	$8{,}9 \cdot 10^{13}$	0,029
după 24 h, la 40°C și 95 ± 3% umiditate relativă	$3{,}3 \cdot 10^{12}$	0,052
Compound K-168		
după confecționare	$5{,}3 \cdot 10^{14}$	0,023
după 24 h, la 40°C și 95 ± 3% umiditate relativă	$4{,}4 \cdot 10^{13}$	0,030

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VIII

MATERIALE PLASTICE STRATIFICATE

Materialele plastice stratificate sînt compoziţii, care constau dintr-un suport fibros (hîrtie, ţesătură de bumbac, azbest sau sticlă, placaj şi altele) şi un liant (răşina sintetică) ; ele se livrează sub formă de plăci, foi, ţevi, profile şi obiecte fasonate complexe.

În funcţie de destinaţia materialelor plastice stratificate se utilizează diferiţi lianţi şi substanţe de umplutură ca şi metode variate de fabricare, care includ în mod obligator operaţia de impregnare a suportului fibros cu liant.

Materialele plastice stratificate se utilizează pe scară largă ca materiale de construcţie în construcţia de maşini, în industria automobilelor şi avioanelor şi de asemenea ca materiale de finisaj şi decorative. În ultimul timp datorită utilizării în calitate de liant a răşinilor carbamidice, posibilităţile de execuţie a materialelor plastice stratificate în scopuri decorative s-au lărgit considerabil.

În ultimii ani, în Uniunea Sovietică şi în alte ţări, materialele plastice stratificate, care conţin ca umplutură fibre, ţesături şi fire de sticlă au căpătat o largă răspîndire, în special în construcţia de maşini. Aceste materiale plastice stratificate se remarcă prin proprietăţi mecanice şi dielectrice ridicate. În ceea ce priveşte rezistenţa raportată la greutate, materialele plastice pe bază de fibre de sticlă întrec de 2—2,5 ori oţelurile de calitatea cea mai bună. În funcţie de scopul utilizării lor, se pot obţine materiale plastice pe bază de fibre de sticlă cu proprietăţi mecanice şi dielectrice diferite, modificînd în mod corespunzător lianţii, dimensiunea fibrei de sticlă, sau structura ţesăturii de sticlă. O importanţă deosebită au căpătat-o materialele plastice pe bază de sticlă în legătură cu faptul că pot fi folosite pentru fabricarea unor obiecte de dimensiuni mari la presiuni scăzute (2—3 kgf/cm^2).

Scanned with OKEN Scanner

La fabricarea materialelor plastice stratificate se folosesc în special răşini termoreactive: răşini fenol-formaldehidice, melamino- şi ureo-formaldehidice, poliesterice, poliesterice compoundate cu stiren, epoxidice, silicoorganice şi altele.

Răşinile fenol-formaldehidice care se folosesc la fabricarea materialelor plastice stratificate se împart în trei tipuri:

1. Răşini fenol-formaldehidice rezolice, nemodificate.
2. Răşini fenol-formaldehidice cu adaos de plastifiant.
3. Răşini fenol-formaldehidice compoundate.

Răşinile nemodificate se utilizează pentru obţinerea unor materiale plastice stratificate rigide. La obţinerea unor materiale stratificate elastice, soluţiei de răşină rezolică (lacului de impregnare) i se adaugă o cantitate oarecare de plastifiant. Răşinile fenol-formaldehidice compoundate cu alţi polimeri se utilizează pentru fabricarea materialelor plastice stratificate, care se prelucrează prin metoda formării repetate.

Pentru obţinerea materialelor plastice stratificate cu proprietăţi dielectrice ridicate se utilizează răşini rezolice pe bază de crezoli. Dacă se cere obţinerea unui material cu proprietăţi fizico-mecanice ridicate, atunci se utilizează răşini rezolice pe bază de fenol, dar în acest caz indicii dielectrici sînt mai scăzuţi.

O importanţă deosebită în fabricarea materialelor plastice stratificate pe bază de răşini fenol-formaldehidice o are de asemenea alegerea catalizatorului pentru sinteza răşinii. Astfel, folosind în calitate de catalizator sodă caustică, se pot obţine materiale plastice stratificate cu indici fizico-mecanici mai ridicaţi decît în cazul folosirii amoniacului, dar cu proprietăţi dielectrice mult mai scăzute. Răşinile obţinute în prezenţa amoniacului degajează amoniac la temperatura de 120—200 °C, ceea ce în anumite cazuri nu este de dorit.

Pentru obţinerea unor materiale stratificate, se pot folosi de asemenea răşini rezolice, obţinute pe bază de fenol cu furfurol şi formaldehidă. Pe bază de răşini rezorcinice se obţin materiale plastice stratificate care se solidifică repede şi au proprietăţi fizico-mecanice ridicate.

Răşinile anilino-formaldehidice, melamino-formaldehidice şi furilice au o utilizare limitată la fabricarea materialelor plastice stratificate.

În fabricarea fenoplastelor stratificate, se observă tendinţa comună tuturor materialelor plastice stratificate, de a se trece la metodele presării la presiuni joase, întrucît la pre-

Scanned with OKEN Scanner

siuni de presare scăzute se pot obține obiecte de dimensiuni mari și se evită apariția în aceste obiecte a unor tensiuni interne. În legătură cu aceasta se lărgește utilizarea rășinilor fenol-formaldehidice compoundate, care permit efectuarea prelucrării materialelor plastice la presiune scăzută.

Rezistența materialelor plastice stratificate la arc electric se obține prin utilizarea rășinilor pe bază de melamină, uree și formaldehidă. Acestea se utilizează și la fabricarea unor materiale plastice speciale transparente. Pentru obținerea unor materiale plastice stratificate cu o stabilitate ridicată la apă și lumină se utilizează rășinile melamino-formaldehidice.

La fabricarea materialelor care îmbină proprietățile mecanice ridicate cu stabilitatea la arc electric, plăcile din materialele plastice stratificate fenolice se acoperă cu un strat subțire de țesătură impregnată cu rășină melamino-ureo-formaldehidică.

În ultimul timp la fabricarea maselor plastice stratificate au început să fie folosite rășinile epoxidice. În acest caz se obțin materiale cu proprietăți fizico-mecanice ridicate și cu o viteză de solidificare mai mare.

Construcțiile de forme complicate și cu rezistență ridicată se pot obține prin folosirea unor metode de prelucrare relativ simple (presarea prin contact la presiune atmosferică sau relativ scăzută de ordinul 3—4 ats), folosind în calitate de liant pentru materialele plastice stratificate rășinile poliesterice, nemodificate sau reticulate cu o hidrocarbură nesaturată de tipul stirenului. În calitate de catalizator de întărire a acestor rășini, în cazul presării prin contact, se folosește peroxidul de benzoil sau lauroil în cantitate de pînă 1%. Pentru reglarea procesului de solidificare la temperaturi scăzute se introduce alături de peroxizi o anumită cantitate de săruri de metale grele.

La fabricarea materialelor plastice stratificate cu materiale de umplutură din sticlă, ca liant se folosesc rășinile fenol și melamino-formaldehidice, furanice, poliamidice, polimeri și copolimeri ai compușilor vinilici, alilici și acrilici. Pentru obținerea unor materiale plastice pe bază de sticlă rezistente la căldură și apă se utilizează polimeri silicoorganici, iar pentru materialele plastice rezistente din punct de vedere chimic polimeri care conțin fluor. Cea mai mare răspîndire au căpătat-o materialele plastice cu sticlă pe bază de rășini poliesterice și epoxidice care permit obținerea și a unor obiecte de dimensiuni mari la presiuni scăzute și sub vid.

Scanned with OKEN Scanner

Suportul fibros al materialelor plastice stratificate

În calitate de suport fibros pentru materialele plastice stratificate se utilizează țesături din fibre naturale, chimice și de sticlă, hîrtie, țesături pe bază de azbest, rogojini fibroase și placajul.

Proprietățile cele mai importante pe care trebuie să le posede materialele fibroase utilizate pentru materialele plastice stratificate sînt: stabilitatea termică, rezistența mecanică și porozitatea (capilaritatea). O porozitate ridicată asigură o bună impregnare a materialului fibros cu rășină ceea ce are ca urmare îmbunătățirea stabilității termice, a conductibilității termice, a proprietăților mecanice și dielectrice ale materialului și de asemenea micșorarea absorbției de umiditate. Datorită unei absorbții scăzute de umiditate, se obțin indici ridicați în ceea ce privește pierderile dielectrice, permeabilitatea dielectrică și rezistența specifică de volum.

Hîrtia și materialele plastice stratificate pe bază de hîrtie (getînax) [1]) se utilizează în special pentru fabricarea de obiecte necesare în electrotehnică.

La fabricarea getinaxului o mare importanță o are uniformitatea hîrtiei ca greutate, grosime și rugozitate. Folosirea hîrtiei lucioase duce la o micșorare a rezistenței la despicare a materialelor stratificate. Calitatea și uniformitatea impregnării hîrtiei cu rășină depinde de uniformitatea hîrtiei.

O importanță destul de mare o are și porozitatea hîrtiei, care determină și ea proprietățile produsului finit, cum ar fi stabilitatea la umiditate, la uleiuri, rezistența electrică, conductibilitatea termică și altele. Porozitatea hîrtiei se caracterizează deobicei prin permeabilitatea ei față de aer. Cu cît porozitatea hîrtiei este mai ridicată, cu atît capacitatea ei de impregnare, care trebuie să fie suficientă pentru ca hîrtia să absoarbă cantitatea necesară de rășină, este mai bună.

Hîrtia folosită pentru fabricarea getinaxului trebuie să fie suficient de curată și rezistentă atît în stare uscată cît și umedă. O condiție esențială este absența impurităților în hîrtie, a cocoloașelor de substanțe străine, a incluziunilor metalice cum și a sărurilor cu conductibilitate electrică. În unele cazuri o importanță mare o are și concentrația ionilor de hidrogen (*p*H) a hîrtiei. Aceasta este deosebit de important la impregnarea ei cu rășini carbamidice (în acest caz este necesar un *p*H=6—7).

---

[1]) Stratificatele de rășini fenolice și hîrtie se fabrică în țara noastră sub denumirea de „Pertinax" — *N. Red. Ed. T.*

Scanned with OKEN Scanner

Indicele care influențează în mod hotărîtor calitatea getinaxului este capacitatea de impregnare a hîrtiei. În cazul unei capacități de impregnare ridicate, hîrtia se impregnează uniform pe întreaga grosime a foii și prin presare se poate obține un material monolit. Folosirea hîrtiei cu capacitate de impregnare scăzută duce la o impregnare superficială a hîrtiei și în foaia de getinax obținută prin presare și alternează straturi de hîrtie puțin impregnată cu straturi de rășină sau hîrtie care conține o cantitate mare de rășină. Acest getinax posedă o capacitate de absorbție ridicată față de apă din cauza straturilor de hîrtie prost impregnate, ceea ce conduce la scorojirea materialului. În afară de aceasta materialele plastice stratificate monolitice au proprietăți fizico-mecanice și electroizolante mai bune.

Pentru fabricarea hîrtiei se folosesc materii prime diverse : celuloza din lemn (sulfat, sulfit, natron), bumbac, fibră de in, cîrpe și altele. La fabricarea getinaxului se utilizează pe scară largă hîrtia din cîrpe datorită faptului că are o capacitate de impregnare bună și se colorează ușor ; getinaxul obținut cu această hîrtie are proprietăți mecanice și dielectrice ridicate, precum și o capacitate scăzută de absorbție a apei. Datorită însă prețului ridicat al acestei hîrtii a început să fie folosită hîrtia obținută din celuloză sulfat, care din punct de vedere calitativ nu este inferioară hîrtiei din cîrpe. Hîrtia din celuloză sulfit atît cea albită cît și cea nealbită se folosește mult mai rar în fabricarea getinaxului din cauza capacității sale de impregnare scăzută.

Folosind hîrtia pe bază de celuloză craft, se obține o calitate de getinax cu proprietăți dielectrice și mecanice ridicate, cu o capacitate de absorbție a apei destul de scăzută.

La fabricarea materialelor plastice colorate și în scopuri decorative se folosește hîrtie din cîrpe și hîrtie din α-celuloză. Prin utilizarea hîrtiei din α-celuloză care reprezintă celuloză aproape pură, (89% celuloză și pînă la 11% lignină și pentozane) getinaxul se poate obține cu indici dielectrici ridicați.

Mai jos se dau caracteristicile tehnice principale față de hîrtia de impregnat din celuloză sulfat, nealbită, folosită la fabricarea materialelor plastice stratificate presate :

Grosimea, mm	0,12±0,01
Greutatea, g/m²	65±5
Umiditatea, %	7±1
Cenușă, % cel mult	0,8
*p*H-ul extractului apos	7,0—8,5
Îmbibarea cu apă după Klemm, timp de 5 min (în medie în două direcții), mm	25—40

Rezistența electrică, kV/mm, min	5
Efortul de rupere (fîșie de 15 mm), kg	
în direcție longitudinală, min	6
în direcție transversală, min	3

Hîrtia din celuloză sulfat care se folosește pentru fabricarea produselor bobinate (hîrtie de grosime 70 și 50 μ) trebuie să corespundă următoarelor cerințe tehnice :

	70 μ	50 μ
Abaterea admisibilă la grosime, μ		
de-a lungul pînzei	±3,5	±2,5
de-a latul pînzei	±2,5	±2,0
Greutatea volumetrică, gf/cm³ minimum	0,75	0,75
Efortul de rupere (fîșie de 15 mm), kg		
în direcție longitudinală, minimum	4,5	3,2
în direcție transversală, minimum	2,7	2,0
Numărul de îndoiri duble în direcție longitudinală, minimum	320	320
pH-ul extractului apos	7—8,5	7—8,5
Cenușă, %, maximum	1,3	1,3
Îmbibarea cu apă după Klemm, mm	4—10	4—10
Rezistența electrică [1]), (la mărirea tensiunii cu 1 kV în 15 s), kV cel puțin	8	8
Umiditatea, %	7	7

Țesături pe bază de fibre sintetice și naturale. Cea mai mare răspîndire o au țesăturile de bumbac. Țesăturile de in, sînt ca rezistență și stabilitate la uzură mai bune decît cele de bumbac, dar datorită prețului ridicat mai puțin răspîndite decît acestea. Cele mai ieftine sînt țesăturile din iută, dar textolitul obținut pe bază de iută are proprietăți fizico-mecanice scăzute. Acest lucru se explică prin faptul că fibrele de iută conțin substanțe uleioase, care împiedică formarea unei legături stabile între țesătură și rășină.

Alături de fibrele naturale în ultima vreme la fabricarea maselor plastice stratificate au căpătat răspîndire și fibrele sintetice. Aceste fibre au o structură și aspect exterior deosebit și un complex specific de proprietăți mecanice și fizice.

Într-o serie de țări, în ultimii 3—4 ani a căpătat o largă dezvoltare fabricarea diferitelor fire textile din fibre sintetice, de exemplu, a firelor groase, elastice și ondulate. Firele groase au un volum mărit în comparație cu firele obiș-

[1]) Înainte de încercare hîrtia se menține timp de 4 h la 20±5 °C și o umiditate relativă a aerului de 65±5%.

Scanned with OKEN Scanner

nuite. Totodată volumul lor nu variază mult la diferite întinderi. Firele elastice se pot întinde mult, putînd să-şi recapete repede forma iniţială. Firele răsucite au o formă în spirală şi o elasticitate ridicată. Ele îşi păstrează forma iniţială chiar după întindere. Ondularea firelor din fibre sintetice (poliamidice, polieterice) se realizează printr-o răsucire pronunţată cu încălzire, urmată de o dezrăsucire.

Fibrele poliamidice şi poliesterice au căpătat o largă răspîndire. Ţesăturile din aceste fibre stau la baza unor materiale plastice stratificate noi care posedă proprietăţi mecanice şi electroizolante ridicate. Ele se folosesc în construcţia de maşini şi de aparate electrice.

Rezistenţa materialelor plastice stratificate depinde în mare măsură de compoziţia, greutatea, structura şi distribuţia suportului fibros. Indicii fizico-mecanici principali ai textolitului se înrăutăţesc la mărirea greutăţii pe m^2 de ţesătură:

	127 g/m²	270 g/m²
Densitatea ţesăturii (numărul de fire pe 1 cm)	275×275	158×158
Rezistenţa de rupere a textolitului la întindere, kgf/cm²	875,0	735,0
Rezistenţa de rupere a textolitului la încovoiere, kgf/cm²:		
perpendicular pe straturi	1 050,0	840,0
paralel cu straturile	315,0	350,0

Totuşi la micşorarea greutăţii ţesăturii scade rezistenţa legăturii între straturi şi exfolierea se observă în cea mai mare parte la calităţile de textolit confecţionate din ţesătură subţire.

Este necesar să menţionăm că nu există o legătură directă între rezistenţa ţesăturii şi cea a textolitului. De exemplu, rezistenţa de rupere la întindere a fibrei de bumbac este 4 200 kgf/cm², în timp ce pentru textolit ea este de numai 700—1 100 kgf/cm². Se poate presupune că principala cauza a acestui fapt este răsucirea firelor toarse în ţesătură.

După cum se ştie, în procesul de fabricare a ţesăturii, firele urzelii şi bătăturii se înfăşoară reciproc prin legătură, datorită căruia fapt ele se obţin ondulate. La impregnarea ţesăturii firele se înconjoară cu răşină. La întinderea textolitului, firele toarse încep să contribuie la preluarea sarcinii numai după ce s-au îndreptat. Pînă atunci sarcina este preluată numai de răşină, care din cauza friabilităţii sale se poate

Scanned with OKEN Scanner

distruge pînă cînd firele toarse încep să preia sarcina. În același timp datorită neomogenității suprafeței țesăturii care se datorește faptului că firele toarse sînt ondulate și împletirii reciproce a straturilor de țesătură care sînt așezate unul lîngă celălalt, se obține o rezistență ridicată a textolitului la încovoiere în direcție paralelă cu stratul.

Se folosesc mult țesăturile cu următoarele feluri de legătură: 1) pînză; 2) diagonal; 3) atlas (saten).

Cu legătura de tip pînză se fabrică: șifonul, tifonul, pînza, percalul, batistul, pînză olandă, pînza de in și altele; cu țesătura de tip diagonal: cașmirul, finetul și altele, iar cu legătura de tip atlas: satenul, ripsul, moleschinul, atlasul, liberti și altele.

Prin alegerea judicioasă a tipului de legătură se poate realiza o micșorare a ondulării firului tors în țesătură. De exemplu în cazul legăturii de tip atlas cînd firele urzelii trec la început sub un fir al bătăturii și apoi peste trei fire sau patru și mai multe ale bătăturii, se obțin fire mai puțin ondulate decît în cazul legăturii de tip pînză unde firele urzelei trec sub fiecare al doilea fir al bătăturii. În țesăturile de tricotaje firele sînt și mai ondulate.

Mai jos se dau unele date care exprimă influența ondulării țesăturii asupra rezistenței textolitului:

	Rezistența de rupere a textolitului kgf/cm²	
	la întindere	la încovoiere (paralel cu straturile)
Țesătură de bumbac 127 gf/cm²	875	315
Țesătură de bumbac 270 gf/cm²	735	350
Țesătură de bumbac tip atlas	855	315
Țesătură de tricotaj	650	450

Felul legăturii firelor influențează și valoarea rezilienței textolitului.

Firele toarse de bumbac se produc răsucite și într-un singur fir. Caracteristica principală a firului tors dintr-un singur fir este numărul lui care reprezintă numărul de metri de fir conținuți într-un ghem cu greutatea de 1 g. Pentru caracterizarea firelor răsucite se folosesc numere fracționare, al căror numărător însemnează numărul firului ca atare, iar numitorul numărul de fire răsucite la un loc. Pentru fabricarea textolitului se utilizează țesături cu fir ondulat și cu o suprafață a secțiunii transversale mică.

Scanned with OKEN Scanner

Mai jos se compară rezistența (rezistența de rupere la întindere) fibrelor de diferite tipuri :

	kgf/cm²		kgf/cm²
Ramie	9 100	Mătase viscoză	
In	8 260	normală	2 870
Cînepă	7 000	întinsă	7 560
Mătase	5 950	Mătase acetat	
Nailon	5 460	normală	1 540
Bumbac	4 760	întinsă	5 530
Iută	4 620	Lînă	1 610
		Cazeină	770

Rezistența fibrelor se poate mări prin etirare cînd se produce o orientare a macromoleculelor în direcția filării.

Structura țesăturii (tipul de legătură a firelor ei) la aceeași compoziție a rășinii de impregnare determină alura curbei de întindere a materialelor plastice stratificate. Rezistența materialelor plastice stratificate depinde de asemenea de raportul dintre cantitatea de fibre din urzeală și cea din bătătura țesăturii. O țesătură cu o densitate neegală la urzeală și bătătură are o rezistență diferită în direcții reciproc perpendiculare. Dacă densitatea urzelei și bătăturii este aceeași, atunci țesătura are aceeași rezistență în direcție transversală și longitudinală. La fabricarea textolitului dintr-o țesătură cu aceeași rezistență, în cazul întinderii se folosește numai jumătate din acțiunea de întărire a țesăturii, deoarece în direcția perpendiculară pe direcția acțiunii forței, firul nu poate să preia nici o sarcină.

De aceea pentru textolit se poate utiliza o țesătură cu o densitatea redusă a bătăturii, în care aceasta servește numai pentru împreunarea firelor urzelii. Rezistența textolitului fabricat cu folosirea unei astfel de țesături nu este aceeași în diferite direcții, ceea ce reiese din datele prezentate mai jos :

	Greutatea urzelii 80 %	Greutatea urzelii 96 %
Rezistența de rupere la întindere, kgf/cm²		
de-a lungul straturilor	1 550	1 675
de-a latul straturilor	575	499
Rezistența de rupere la încovoiere de-a lungul straturilor, kgf/cm²	370	360

Astfel se poate conchide că pentru obținerea unui textolit cu o rezistență ridicată într-o singură direcție, trebuie folosite țesături îndreptate într-o singură direcție. Textolitul

Scanned with OKEN Scanner

căruia i se cere o rezistență ridicată la încovoierea de-a lungul straturilor se execută dintr-o țesătură groasă ale cărei fire toarse au un grad de ondulare pronunțat.

Materiale fibroase din sticlă. În legătură cu necesitățile industriei constructoare de mașini și ale multor altor ramuri ale industriei și tehnicii de a dispune de un material ușor și rezistent și de a simplifica procesele de fabricare a pieselor de configurație complexă s-au propus materiale stratificate pe bază de țesături de sticlă, textolitul cu sticlă.

Datorită urzelii din fibre de sticlă, textolitul de sticlă are o stabilitate ridicată la căldură, arc electric, scîntei și apă, o stabilitate chimică ridicată, este hidrofob într-o măsură considerabilă și are un modul de elasticitate scăzut. Spre deosebire de textolit, acesta nu prezintă uzură în cazul unor sarcini care acționează timp îndelungat. Fuzelajele avioanelor executate din textolit cu sticlă (construcții sandviș cu trei straturi care se compun din textolit cu sticlă în combinare cu spume din materiale plastice) sînt cu 50% mai rezistente decît fuzelajele de metal, și cu 80% mai rezistente decît fuzelajele de lemn.

Apariția textolitului cu sticlă a permis lărgirea considerabilă a domeniului de utilizare a materialelor plastice în economia U.R.S.S. Din textolit cu sticlă pe bază de rășini poliesterice, epoxidice și a altor lianți, se pot fabrica produse de dimensiuni mari prin metoda formării în mașini de formare sub vid sau la presiuni scăzute (pînă la 5 kgf/cm^2) cu utilizarea unor saci de cauciuc.

Proprietățile textolitului de sticlă variază în limite largi în funcție de grosimea fibrei de sticlă, structura firului de sticlă, prelucrarea prealabilă a materialului de umplutură sticlos, tipul liantului și metoda de fabricare a masei plastice stratificate.

Fibrele de sticlă fabricate în momentul de față în U.R.S.S., se împart în funcție de lungimile fibrelor elementare și de metoda de fabricare **în două grupe :**

1. Fibrele sintetice scurte obținute prin metodele centrifugală, prin suflare, sau cu jet de gaze (lungimea fibrei de la 0,05 pînă la 2—3 m).

2. Fibrele continue obținute prin metodele cu filieră sau sprițuire (lungimea fibrei pînă la 5 000 m).

În ce privește compoziția chimică, fibra de sticlă se împarte în : fără alcalii, alcalină, de argint, de cupru, de bor, de plumb, de fosfor și altele. În funcție de scopul și de metoda de fabricare a fibrei de sticlă, pentru prepararea acesteia se utilizează sticlă alcalină și sticla fără alcalii din silicați de

Scanned with OKEN Scanner

aluminiu și bor. Fibra de sticlă obținută din sticlă pe baza de silicat de aluminiu și bor, fără alcalii sau cu conținut redus de alcalii are o rezistență mai mare (aproape cu 20%), o higroscopicitate mai mică, o stabilitate chimică mai mare și proprietăți dielectrice mai bune în comparație cu fibra de sticlă alcalină.

În funcție de diametrul mediu al fibrelor elementare, fibrele de sticlă se împart în suprasubțiri (0,1—0,3 μ), textile subțiri (3—12 μ), izolante brute (12—35 μ), elastice (35—100 μ) și groase (100—300 μ). Pentru fabricarea materialelor plastice din sticlă se utilizează în general fibrele de sticlă de tipul textile subțiri.

Rezistența țesăturii de sticlă este de 10—20 ori mai mică decît rezistența fibrelor elementare. De exemplu rezistența de rupere la întindere a benzilor și țesăturilor din fibre de sticlă cu diametrul de 5—7 μ este 10—20 kgf/mm², iar cea a fibrei elementare de același diametru, aproximativ 200 kgf/mm². Încălzirea țesăturii de sticlă pînă la temperatura de 250 °C nu influențează rezistența ei. Ridicarea ulterioară a temperaturii duce la micșorarea rezistenței materialelor din fibre de sticlă cu 40—50%.

Mai jos se dau caracteristicile cele mai importante ale proprietăților fizice și fizico-mecanice ale materialelor din fibre de sticlă :

Coeficientul de transmisie a căldurii kcal/m · h °C	
al țesăturilor subțiri	0,03
al țesăturilor compacte, grele	0,04—0,05
Higroscopicitatea, %	3—4
Coeficientul de absorbție a sunetului (la 1 000—2 500 Hz) pentru direcția sunetului	0,8—0,9
Rezistența electrică specifică (în intervalul de temperatură 20—250 °C), Ω · cm	
țesături din sticlă alcalină obișnuită	10^{12}—10^{10}
țesături din sticlă slab alcalină pe bază de silicați de aluminiu și bor	10^{15}—10^{13}
Tangenta unghiului de pierderi dielectrice (în intervalul de temperatură 50—250 °C)	
țesături din sticlă alcalină	(28—316) · 10^4
țesături din sticlă slab alcalină	(9—82) · 10^4
Rezistența electrică, kV/mm	
țesătură din sticlă obișnuită	4—5
țesătură din sticlă impregnată cu lac	40—50
Coeficientul de trecere a luminii	
țesătură fină rară	0,64
țesătură densă	0,18—0,20

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul de reflexie a luminii	
țesătură obișnuită	0,44—0,75
țesături care au o inserție dintr-un material slab transparent	0,87
Coeficientul de claritate	1,1—2,46
Viteza de filtrare prin țesături filtrante de sticlă, ml/cm² · min	2,0—300

Fibrele de sticlă care se utilizează în calitate de umplutură la fabricarea textolitului de sticlă se execută în modul următor :

1. Prin presarea sticlei topite printr-o filieră urmată de o suflare cu abur. În acest caz se poate obține vată de sticlă, pîslă de sticlă, sau fibră sintetică scurtă de sticlă. Jeturile subțiri de sticlă topită care ies din ajutaje sînt antrenate cu abur și supuse unui laminaj puternic, după care ajung pe o bandă transportoare. Grosimea stratului de vată de sticlă este determinată de viteza benzii transportoare.

2. Prin presarea sticlei topite prin filieră sub acțiunea greutății proprii, urmată de o laminare mecanică. După această metodă, masa de sticlă se supune inițial unei rafinări minuțioase și formării de bile cu diametrul aproximativ 16 mm. Bilele, care nu trebuie să conțină bule sau alte defecte, se topesc în cuptorul electric. Se pot obține fibre din aceste bile în două feluri, fibre scurte și continue.

În cazul fibrelor scurte, jeturile de sticlă presate se întind într-un jet de abur sau aer, fibrele fiind colectate pe un tambur rotativ. Firul obținut pe tambur este apoi înfășurat pe mosoare, după care este trecut în dispozitive speciale pentru răsucirea firului.

În cazul procesului continuu, fibrele elementare presate din filieră se strîng manual în șuvițe, se trec printr-o substanță de uleiere și se dirijează la mașina de înfășurat. Șuvițele se supun apoi răsucirii, iar din firele răsucite se obțin fire cu un anumit grad de răsucire și de dublări.

O influență deosebită asupra proprietăților fibrelor de sticlă o are compoziția sticlei inițiale și grosimea fibrelor elementare. Mai jos se dă relația dintre grosimea fibrelor elementare de sticlă și rezistența de rupere a acestora la întindere :

Diametrul, μ	Rezistența de rupere la întindere, kgf/cm²
10,2	16 100
8,9	16 900
5,1	22 800
2,5	29 800

La fabricarea textolitului de sticlă cu rezistență maximă se utilizează țesături de sticlă rezistente într-o singură direcție.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru fabricarea textolitului de sticlă cu o rezistență la întindere pînă la 4 000—5 000 kgf/cm² se utilizează o țesătură de sticlă cu legătură de tip saten. Aceasta se caracterizează prin faptul că firele urzelii sînt întretăiate numai de fiecare al optulea fir al bătăturii.

Grosimea țesăturii de sticlă cu legătura de tip saten influențează de asemenea asupra diferiților indici ai proprietăților fizico-mecanice ale textolitului cu sticlă. Textolitul cu sticlă, obținut prin folosirea unor țesături din fire subțiri, are indici ridicați în ceea ce privește întinderea, compresiunea și încovoierea. Aceste calități ale țesăturii de sticlă se utilizează pentru inserțiile materialelor stratificate cu trei straturi care sînt supuse la sarcini mari și care necesită o substanță de umplutură ușoară, pentru obținerea unui material a cărui rezistență să fie egală în direcții reciproc perpendiculare. Țesătura grea se folosește la fabricarea unui textolit de sticlă, care la rîndul lui e utilizat în calitate de material de umplutură (nu este supus sarcinii).

Țesăturile de sticlă de tip saten cu rezistență egală în direcții perpendiculare, la diferite grosimi, au următoarele rezistențe la întindere :

Grosimea nominală, mm	0,22	0,33	0,46	0,69
Greutatea, g/m²	300	414	567	880
Rezistența de rupere la întindere, kgf/mm²				
de-a lungul urzelii	61	79	117	171
de-a latul bătăturii	59	72	112	144

La fabricarea pieselor de structură mai complicată cu suprafață netedă se utilizează tricotaj de sticlă din fibre continue cu următoarele proprietăți :

Grosimea nominală (unitară), mm	0,53
Greutatea, g/m²	328
Rezistența de rupere la întindere, kgf/mm²	13,4
Alungirea la rupere, %	31

Un material stratificat cu indici fizico-mecanici care nu diferă de indicii textolitului obișnuit pe bază de țesătură de bumbac se poate obține prin folosirea drept urzeală de sticlă a așa numitelor pîsle de sticlă.

Pîslele de sticlă s-au afirmat în calitate de material de umplutură în materiale mai complicate, avînd o cămașă din țesătură ușoară de tip saten.

Folosirea pîslelor de sticlă a permis fabricarea unor materiale ieftine cu o rezistență uniformă ridicată și cu pierderi dielectrice scăzute.

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 33 sînt confruntați indicii proprietăților de rezistență ale materialelor anizotrope pe bază de fibre de sticlă și ale altor materiale de construcție stratificate.

TABELA 33

Proprietățile SVAM-ului și a altor materiale plastice

	Textolit	Textolit cu sticlă	Materiale fibroase stratificate anizotrope (1)	
			(1:1)	(10:1)
Greutate specifică, gf/cm³	1,35	1,65	1,90	1,90
Rezistență de rupere, kgf/mm²				
la comprimare	16	—	42	—
la întindere	17—18	25—30	48—50	90—95
Rezilienta specifică kgf · cm/cm²	40—80 1 000	110—140 2 200	245—270 3 500	— 5 800

[1]) În paranteze se indică raportul dintre straturile longitudinale și transversale.

Calitatea textolitului de sticlă depinde în mare măsură de gradul de amestecare a fibrelor de sticlă cu liant și de adeziunea rășinii după întărire la fibra de sticlă. De aceea, din țesătura de sticlă trebuie să se îndepărteze substanțele uleioase care se introduc la prelucrarea textilă și care micșorează capacitatea de umectare a fibrelor, înrăutățind adeziunea liantului.

De obicei agentul de uleiere conține: substanțe de ungere (uleiuri minerale, acizi grași), lianți (alcool polivinilic, dextrină, parafină) și substanțe tensio-active (aminoalcooli, bromură de cetiltrimetilamoniu și altele).

Îndepărtarea agenților de uleiere se realizează fie prin spălare, fie prin tratamentul termic al țesăturilor de sticlă. În cazul spălării cu solvenți sau soluții speciale, cantitatea agentului de uleiere scade pînă la 1—3%. În cazul tratamentului termic, în funcție de temperatură, conținutul agentului de uleiere se micșorează pînă la 0,2—0,5% (la 200—300 °C) sau se îndepărtează în întregime (la 400—450 °C).

În majoritatea cazurilor se efectuează doar o îndepărtare parțială a agentului de uleiere, întrucît prezența unei anumite cantități de agent de uleiere (parafină) îmbunătățește proprietățile dielectrice ale textolitului de sticlă. Îndepărtarea parțială a agentului de uleiere se folosește de obicei la fabricarea textolitului de sticlă pe bază de rășini fenol-aldehidice modificate, melamino-aldehidice și altele.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama că la îndepărtarea agentului de uleiere se micşorează rezistenţa mecanică a ţesăturii de sticlă şi se înrăutăţesc indicii textolitului de sticlă în cazul unei umidităţi ridicate, la nevoie, suprafaţa fibrei de sticlă se acoperă cu un strat hidrofob special. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut la prelucrarea fibrei de sticlă cu compuşi silico-organici (metilclor-silani, metil-etoxi-silani). În acest caz se îmbunătăţesc proprietăţile hidrofobe ale textolitului de sticlă şi adeziunea liantului de ţesătura de sticlă; în schimb rezistenţa textolitului de sticlă la încovoiere se micşorează.

Prelucrarea ţesăturii de sticlă cu metilclor şi metil-etoxi-silani se face fie în faza gazoasă, fie într-o soluţie a compuşilor silico-organici în benzină, toluen şi alţi solvenţi urmată de o prelucrare termică la 115—120 °C, pentru îndepărtarea acidului clorhidric care se formează.

În afara compuşilor silico-organici menţionaţi anterior, pentru hidrofobizarea ţesăturilor de sticlă se folosesc şi compuşi cu următoarea structură:

	Grupele reactive care reacţionează cu sticla	Temperatura de reacţie cu sticla, °C
Vinil-triclorsilan	$-SiCl_3$	25—75
Dialil-dietoxi-silan	$>Si(OC_2H_5)_2$	125—175
Silanolaţi	$\rangle Si-OMe$	200—250
Vinilsiloxani	$\rangle Si-O-Si\langle$	250—300

Din datele bibliografice rezultă că în Statele Unite se foloseşte pe scară largă prelucrarea ţesăturii de sticlă cu volan, o combinaţie complexă a oxiclorurii de crom cu acid metacrilic:

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COO-CrCl_2\cdot CrCl_2OH$$

Ţesătura de sticlă prelucrată cu volan, datorită prezenţei restului de acid metacrilic nesaturat, se leagă mai rezistent cu liantul, iar textolitul de sticlă obţinut capătă o rezistenţă mărită. Această prelucrare se foloseşte în fabricarea textolitului cu sticlă pe bază de răşini poliesterice, epoxidice şi a răşinilor fenolice termostabile.

În tabela 34, sînt comparate proprietăţile mecanice ale stratificatului cu sticlă obţinut pe bază de ţesături de sticlă prelucrate şi neprelucrate folosind în calitate de liant răşină poliesterică.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 34

Influența prelucrării țesăturii de sticlă asupra proprietăților mecanice ale textolitului de sticlă pe bază de rășină poliesterică [1])

Felul de prelucrare a țesăturii de sticlă	Rezistența de rupere la încovoiere statică, kgf/cm²		Rezistența de rupere la comprimare, kgf/cm²	
	în stare uscată	în stare umedă	în stare uscată	în stare umedă
Fără prelucrare	2 590	1 540	1 120	700
Prelucrare termică . . .	3 640	1 400	1 750	700
Prelucrare cu vinil și lanolați	5 600	4 830	2 380	2 240
Prelucrare cu volan . . .	5 110	3 990	2 450	2 030
Prelucrare cu vinil clorsilan și alcool β-cloralilic .	5 600	5 390	3 220	2 870

[1]) Încercările au fost efectuate după menținerea, timp de 2 ore, în apă fierbinte.

Țesăturile de azbest. Materialele stratificate pe bază de țesături de azbest au căpătat în ultima vreme o utilizare însemnată. Alegerea minuțioasă a azbestului (calități cu fibre lungi) a permis să se îmbunătățească într-atît calitatea azbofenoplastelor, încît în unele cazuri acestea concurează cu succes cu textolitul de sticlă pe bază de rășini fenolice. Rezistența inițială a azbofenoplastelor este ceva mai mică decît a textolitului de sticlă corespunzător, dar o dată cu ridicarea temperaturii ea este mai stabilă. În același timp azbotextolitul este mult mai ieftin decît textolitul de sticlă cu aceeași stabilitate termică, rezistență față de acizi și constanță a dimensiunilor.

O utilizare largă a obținut-o așa numitul fetru impregnat — foi de azbest de diferite grosimi, impregnate cu rășină și care se fabrică în stare semisolidificată. Acest semifabricat, se prelucrează de către consumatori în produse de complexitate diferită prin presare simplă (deseori cu două poansoane), presare sub vid sau în forme (fără presiune).

În cazul încălzirii de scurtă durată pînă la 185 °C proprietățile materialului presat la presiunea scăzută (40 kgf/cm²) rămîn practic neschimbate. Materialul presat la presiune ridicată suportă încălzirea pînă la 235 °C.

Ca și textolitul de sticlă, azbotextolitul se utilizează pentru piese de importanță foarte mare, de exemplu în industria de avioane (fuselaje, țevi pentru gaze — contra depunerii de gheață), în construcția de mașini (paletele turbinelor, carcasele statoarelor compresoarelor), în radiotehnică, pentru fabricarea de rezervoare de benzină, și așa mai departe.

Scanned with OKEN Scanner

Furnirul de lemn. Printre masele plastice stratificate o importanță deosebită o ocupă furnirul bachelitat, care în ceea ce privește caracteristicile mecanice este dintre toate masele plastice cel mai apropiat de textolitul de sticlă. Alături de domeniile de utilizare deja cunoscute (fabricarea roților dințate, a rulmenților, a cuplajelor, rolelor, roților de curea, a ecliselor pentru îmbinarea șinelor, matrițelor pentru presarea de metale ușoare, rezervoarelor pentru vopsele, mobilei, aparaturii electrice), au apărut domenii noi de utilizare pentru furnirul bachelitizat, în special în construcția de mașini, avioane și vapoare.

Pentru construcții mai puțin pretențioase, se folosește un furnir îmbibat cu rășini fenolice, care este întărit fie la temperaturi înalte și presiune, fie la rece cu ajutorul unor agenți de întărire acizi. Ultima metodă este mai puțin reușită, întrucît sub acțiunea acizilor, furnirul de lemn pierde adeseori proprietățile sale mecanice.

Un placaj de o calitate deosebit de ridicată se obține prin impregnarea furnirului de lemn cu rășini rezorcinice. Aceste rășini sînt solubile în apă, practic neutre ($pH=6,5$) și se solidifică fără încălzire sau adăugare de acizi. Particularitățile amintite fac ca placajul impregnat cu rășini rezorcinice să fie deosebit de indicat pentru fabricarea unor produse de dimensiuni mari.

Se obișnuește de asemenea să se execute placaj cu rășini mixte, rezorcino-fenolice (pentru ieftinirea placajelor foarte scumpe, executate doar pe bază de rășini rezorcinice).

IMPREGNAREA HÎRTIEI ȘI A ȚESĂTURILOR CU RĂȘINĂ

Procesul tehnologic principal al fabricării materialelor stratificate presate îl constituie impregnarea suportului fibros cu rășină.

Pentru fabricarea țevilor, a barelor și altor produse de impregnare înfășurate (sau acoperite pe o parte cu lac), atît țesătura uscată, cît și hîrtia intră în mașina de înfășurare pe rulouri. La fabricarea materialelor plastice stratificate în foi, țesătura impregnată este tăiată după uscare în foi sau pînze, care se strîng în pachete și se supun apoi presării.

Unul din factorii esențiali care influențează proprietățile fizico-mecanice ale textolitului este raportul dintre rășină și substanța de umplutură, la impregnare. Pentru obținerea unor calități mecanice superioare, conținutul de rășină în textolit trebuie să fie pe cît posibil mic; el trebuie să asigure

Scanned with OKEN Scanner

doar îmbinarea diferitelor fibre între ele. Astfel, rezistența de rupere la întindere și modulul de elasticitate ale textolitului se micșorează prin creșterea conținutului de rășină peste 30%, ceea ce reiese din următoarele date :

Conținutul de rășină, %	30	40	50	60
Rezistența de rupere la întindere, kgf/cm²				
țesătură cu 307 g/m²	1 620	1 605	1 575	1 500
țesătură cu 127 g/m²	1 950	1 900	1 800	1 670

Mărirea conținutului de rășină micșorează de asemenea capacitatea textolitului de a absorbi apa. Rezistența la forfecare paralel cu straturile, ca și stabilitatea față de apă, depind în general de tipul rășinii utilizate.

La fabricarea getinaxului, indicii calitativi cei mai ridicați se obțin la un conținut de rășină fenolică de 38—40%. Mărirea conținutului de rășină are desigur ca urmare o creștere a stabilității față de apă, dar în acest caz se înrăutățesc proprietățile mecanice, (rezilienta specifică, rezistența la întindere și forfecare și alungire). La un conținut scăzut de rășină, crește capacitatea getinaxului de a absorbi apa și se înrăutățește legătura între foi ca și aspectul exterior.

Raportul cantitativ între rășină și substanța de umplutură se poate regla, fie prin varierea concentrației lacului, fie prin eliminarea prin presare a excesului de rășină.

Prima metodă necesită o tehnologie deosebit de complicată și de aceea nu a găsit o întrebuințare mai largă. Metoda a doua de reglare a cantității de rășină, folosește trecerea țesăturii îmbibate printre două sau trei valțuri de presare, între care se fixează un joc anumit. Dacă rășina se aplică pe țesătură sau pe hîrtie numai pe o singură parte, materialul se trece printre valțuri dintre care numai unul este uns cu lac.

Impregnarea țesăturilor cu lac se poate realiza prin patru metode : 1) cu lac, 2) cu emulsie apoasă, 3) uscată 4) în holendru.

La folosirea lacurilor solubile în alcool se obține o calitate superioară de impregnare a țesăturilor sau hîrtiei, dar pierderile de solvent sînt inevitabile, chiar în cazul existenței unor instalații de recuperare. În afară de aceasta procesul este periculos datorită inflamabilității solventului. Din această cauză metoda descrisă nu a fost asimilată pe scară largă și se utilizează numai în acele cazuri cînd este necesar un produs de calitate cu totul deosebită. Un avantaj al metodei îl constituie posibilitatea folosirii unor rășini cu grad de condensare mai ridicat ca și a rășinilor modificate.

Scanned with OKEN Scanner

La înlocuirea lacurilor solubile în alcool cu o emulsie apoasă a răşinii, cheltuelile de exploatare ale fabricaţiei se micşorează, însă în unele cazuri nu se pot obţine produse de calitate superioară. Astfel, getinaxul obţinut prin metoda cu emulsie apoasă este mai friabil decît getinaxul obţinut prin îmbibare cu lac. Unul din dezavantajele emulsiilor apoase constă în faptul că la anumite temperaturi se produce o solidificare rapidă a răşinii. Datorită acestui fapt, procesul de prelucrare a ţesăturii impregnate în foi sau în produse finite se complică.

Utilizarea metodei uscate duce la preţul de cost cel mai scăzut în ceea ce priveşte fabricarea materialelor plastice stratificate, întrucît se exclude cheltuiala pentru solvent ca şi aburul pentru uscarea ţesăturii îmbibate. În cazul metodei uscate, răşinile trebuie să corespundă următoarelor cerinţe: un grad de dispersie ridicat, o stabilitate în decurs de timp îndelungat, fluiditate ridicată la temperaturi relativ scăzute şi presiuni specifice medii. Dezavantajul principal al acestei metode este omogenitatea insuficientă ca şi absorbţia de apă mărită a produsului finit, care poate fi micşorată numai prin utilizarea unei presiuni specifice de presare mai înalte (210 kgf/cm^2 pentru obţinerea materialului în foi).

Esenţa metodei în holendru constă în impregnarea masei cu răşină în procesul de fabricare a hîrtiei. Dezavantajul principal al acestei metode este neomogenitatea produsului obţinut, dificultatea controlului, ca şi pierderile mari de răşină. Cel mai indicat este ca la metoda în holendru să se folosească răşini greu solubile (anilino-formaldehidice).

Răspîndirea cea mai mare în fabricarea materialelor plastice stratificate au căpătat-o metodele cu lacuri solubile în alcool şi cu emulsii apoase. Metodele uscată şi în holendru aproape că nu se mai utilizează. Metoda cu lac se foloseşte la obţinerea unor sorturi de getinax, la lăcuirea hîrtiei şi pentru obţinerea unor sorturi de materiale decorative, pentru care se foloseşte fie lac colorat, fie hîrtie colorată.

La fabricarea textolitului este necesar să se tindă către un conţinut minim (pînă la 1—2%) de substanţe volatile în ţesătura impregnată, întrucît prezenţa acestora complică prelucrarea ţesăturii la produse finite, iar uneori duce la formarea de bule, sufluri sau chiar rebuturi. În hîrtia impregnată pentru fabricarea getinaxului se admite un conţinut ceva mai ridicat de substanţe volatile. Astfel la presarea getinaxului la presiuni scăzute (pînă la 7 kgf/cm^2) conţinutul optim de

Scanned with OKEN Scanner

substanţe volatile este de 5%. La un conţinut mai ridicat de substanţe volatile în getinax se pot de asemenea forma bule şi sufluri.

O importanţă deosebită la fabricarea maselor plastice stratificate, o are buna organizare a uscării ţesăturii. Lucrări experimentale în legătură cu stabilirea unui regim termotehnic şi tehnologic de uscare optim a ţesăturilor impregnate au fost efectuate de către A. N. Levin. S-a stabilit că în procesul de uscare o dată cu îndepărtarea substanţelor volatile din ţesătura impregnată brută, are loc o continuare a policondensării răşinii, ceea ce duce la formarea unor produşi infuzibili şi insolubili.

La uscarea ţesăturii impregnate, ca de altfel la uscarea oricărui corp solid, există două perioade caracteristice :

1) perioada de uscare la viteză de evaporare constantă ;

2) perioada de uscare la viteză de evaporare în scădere.

În decursul ambelor perioade de uscare are loc difuziunea umidităţii materialului către suprafaţa stratului lichid, pentru evaporarea ulterioară a umidităţii şi difuziunea vaporilor formaţi în aer printr-un strat de aer şi vapori. Însă, aceste procese care decurg simultan au viteze diferite în diversele perioade ale uscării.

În perioada uscării la viteză constantă de evaporare, îndepărtarea substanţelor volatile se desfăşoară în mare parte de pe suprafaţa materialului şi forţa motrice a acestui proces o constituie difuziunea vaporilor prin stratul de aer şi vapori. În această perioadă, suprafaţa materialului supus uscării este saturată cu umiditate şi de aceea viteza de evaporare nu depinde de conţinutul de umiditate al materialului şi în cazul menţinerii unor condiţii constante de uscare rămîne neschimbată. Ea depinde în primul rînd de viteza aerului în camera uscătorului şi de conţinutul de umiditate al acestuia deasupra suprafeţei de evaporare. O importanţă destul de mare o are de asemenea mărimea suprafeţei de evaporare şi aşezarea acestei suprafeţe în raport cu mişcarea aerului. Condiţia principală pentru desfăşurarea eficace a procesului de uscare în această perioadă, o constituie aportul continuu de căldură către material, într-o cantitate care să asigure evaporarea umidităţii. În perioada uscării la viteză de evaporare constantă, rezistenţa principală la difuziune o opune stratul superficial de aer şi vapori. La mărirea vitezei aerului se creează condiţii favorabile pentru difuziunea vaporilor şi se îmbunătăţesc de asemenea condiţiile transferului de căldură.

Scanned with OKEN Scanner

Perioada de viteză constantă de evaporare se prelungește atîta vreme cît umiditatea pe suprafața de evaporare este mai mare decît cea higroscopică. Cînd umiditatea scade sub cea higroscopică (acest moment corespunde umidității critice a materialului) începe perioada vitezei de evaporare în scădere. Valoarea umidității critice a materialului depinde de proprietățile sale, de temperatura de uscare, de viteza aerului și de umiditatea acestuia.

În perioada vitezei de uscare descrescîndă, viteza de evaporare este determinată de difuziunea internă a lichidului. Întrucît legile difuziunii lichidelor prin majoritatea materialelor solide sînt analoge cu legile difuziunii căldurii în corpuri solide, pentru cazul dat se poate folosi ecuația conductibilității termice a lui Fourier. O importanță esențială în perioada vitezei descrescînde de uscare o are grosimea materialului ca și structura lui, care determină viteza de mișcare a umidității prin capilare.

La îndepărtarea umidității din material, pentru o mai bună folosire a aerului și o micșorare a consumului de energie, umiditatea aerului în uscător se ridică pînă la limita maximă admisibilă. În cazul cînd uscătorul funcționează cu recirculare de aer, umiditatea acestuia la ieșirea din uscător este determinată de condițiile tehnologice ale uscării și de calculul termic. În cazul evaporării alcoolului, concentrația vaporilor acestuia este limitată de limita de inflamabilitate și de explozie.

S-a stabilit că condițiile optime de uscare a țesăturilor impregnate sînt: temperatura de aproximativ 140 °C și viteza aerului de 4 m/s. La o ridicare a temperaturii peste 140 °C pe suprafața țesăturii impregnate se obțin bule și rupturi.

Ca rezultat al lucrărilor efectuate s-au obținut curbe ale dinamicii uscării și curbe ale vitezei de uscare pentru țesături impregnate la temperatura de 130—140 °C (fig. 54 și 55).

Totodată s-au dedus ecuațiile vitezei de uscare (în $g/s \cdot m^2$) în condiții optime pentru diferite țesături:

pentru pînză de bumbac:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{0{,}09S^2}{\frac{S^2}{17+v^2} + 5}$$

pentru pînză tare:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{0{,}44\,S^2+3}{\frac{S^2}{v+5} + 10}$$

Scanned with OKEN Scanner

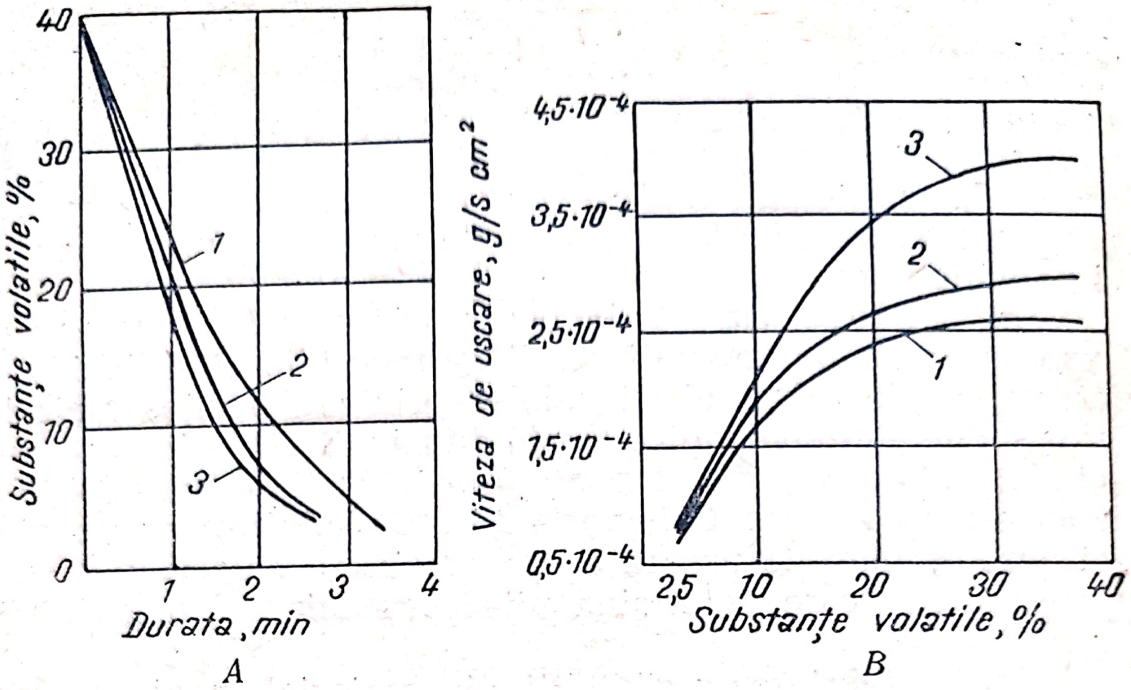


Fig. 54. Uscarea unei pînze tari impregnate la 130 °C:
A – dinamica uscării; *B* – variația vitezei de uscare în funcție de micșorarea conținutului de substanțe volatile: *1* – viteza aerului 0,5–1,0 m/s; *2* – 2 m/s; *3* – 4 m/s.

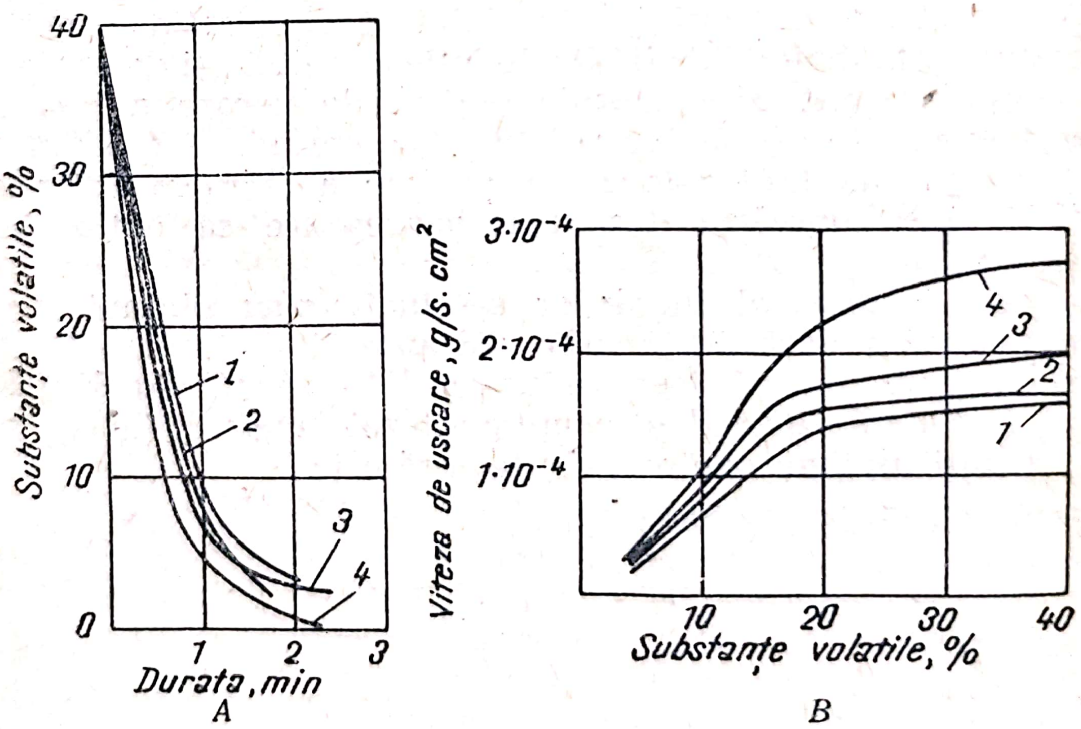


Fig. 55. Uscarea unei pînze de bumbac impregnate, la 140 °C:
A – dinamica uscării; *B* – variația vitezei de uscare în funcție de micșorarea conținutului de substanțe volatile: *1* – viteza aerului 1 m/s; *2* – 2 m/s; *3* – 3 m/s; *4* – 4 m/s.

Scanned with OKEN Scanner

unde :

S este conținutul de substanțe volatile la începutul uscării, în procente ;
t — durata, s ;
v — viteza aerului, m/s.

După cum reiese din curbele prezentate, procesul uscării țesăturilor impregnate nu are două perioade bine limitate. Micșorarea vitezei de uscare începe chiar la începutul procesului. Curbele vitezei de uscare pentru ambele țesături au aceeași alură. Puncte critice pronunțate de trecere de la perioada cu viteză de uscare constantă la perioada cu viteză de uscare descrescîndă, lipsesc.

O dată cu micșorarea vitezei aerului, viteza de uscare scade și ea.

Durata de uscare la un conținut inițial de 40% substanțe volatile și final de 1%, este pentru pînză de bumbac 1,75 min, iar pentru pînza tare 2,5 min. Regimul de uscare prevăzut asigură transformarea a 5—10% din rășina conținută în țesătură în stare insolubilă, ceea ce permite să se obțină o țesătură impregnată de calitate superioară.

Fabricarea getinaxului

Rășina carbamidică sub forma unei soluții alcoolice sau emulsii apoase se transportă cu ajutorul unei pompe cu roți dințate din vasul de depozit în vasul de măsurat, în care la nevoie se produce diluarea rășinii cu apă, pentru obținerea unei emulsii de viscozitatea cerută. Vasul de măsurat este prevăzut cu o sticlă de nivel pentru măsurarea nivelului de lichid și cu un agitator pentru amestecarea emulsiei, în scopul împiedicării depunerii de rășină.

Din vasul de măsurat, rășina curge prin cădere liberă, printr-un filtru în baia mașinii de impregnat. În baie se menține un nivel constant de emulsie, datorită diversării cantității de emulsie în exces într-un vas tampon din care rășina este trecută din nou în vasul de măsurat cu ajutorul unei pompe cu roți dințate. Astfel se obține o circulație constantă a emulsiei în sistem. Fiecare baie a mașinii de impregnat este prevăzută cu două vase de măsurat (unul pentru debitare și al doilea pentru pregătirea emulsiei).

Pentru micșorarea viscozității emulsiei, baia mașinii de impregnat se încălzește cu apă caldă, care este adusă dintr-un preîncălzitor.

Scanned with OKEN Scanner

Hîrtia destinată impregnării este depozitată în camere de condiționare speciale, în care se menține o umiditate și o temperatură a aerului constante. Datorită acestui fapt se obține o omogenitate a hîrtiei în ceea ce privește umiditatea și deci o impregnare omogenă. Din camera de condiționare, sulurile de hîrtie cu ajutorul unui transportor cu cărucior se transportă la mașina de impregnat unde se montează pe console speciale. Foaia de hîrtie este derulată de pe sul și introdusă în baia mașinii de impregnat.

Hîrtia impregnată intră în partea de uscare a mașinii de impregnat. În timpul trecerii prin partea de uscare, are loc îndepărtarea substanțelor volatile și o parte a rășinii trece în stare infuzibilă și insolubilă.

Hîrtia uscată se înfășoară în suluri. La unele mașini, pentru înfășurarea hîrtiei impregnate și uscate se folosesc tamburi hexagonali, care după înfășurarea unor anumite cantități de hîrtie se opresc pentru o durată foarte scurtă (6—8 s), în care timp hîrtia se taie. Astfel, de pe mașina de impregnat se obține hîrtie tăiată în foi.

În absența unui astfel de dispozitiv, sulurile de hîrtie impregnată și uscată se taie cu mașina de tăiere transversală. Foile de hîrtie tăiate se transportă pe cărucioare în dulapuri speciale unde se păstrează la o umiditate și temperatură a aerului constante. Din aceste dulapuri, hîrtia trece la presare.

Presarea getinaxului cu grosimea de la 0,3 la 80 mm se efectuează la o presiune specifică de 80—120 kgf/cm^2, menținîndu-se în presă 5 min pentru 1 mm grosime.

Controlul procesului de impregnare a hîrtiei constă în verificarea periodică a conținutului de rășină și a fluidității hîrtiei impregnate.

Impregnarea țesăturilor de bumbac și fabricarea textolitului

Țesătura de bumbac se aduce din magazia uzinei în magazia secției, unde se păstrează pe stelaje, în cantități care corespund necesităților unei zile de lucru a secției. În încăperea magaziei, se menține o temperatură de 20 °C și o umiditate constantă a aerului.

Din magazia secției, bucățile de țesătură trec la coasere și la înfășurare în suluri. Coaserea se face cu cusătură triplă la mașini de cusut. Pentru înfășurarea în suluri există mașini speciale de înfășurat.

Schema fabricării plăcilor de textolit este dată în fig 56.

Scanned with OKEN Scanner

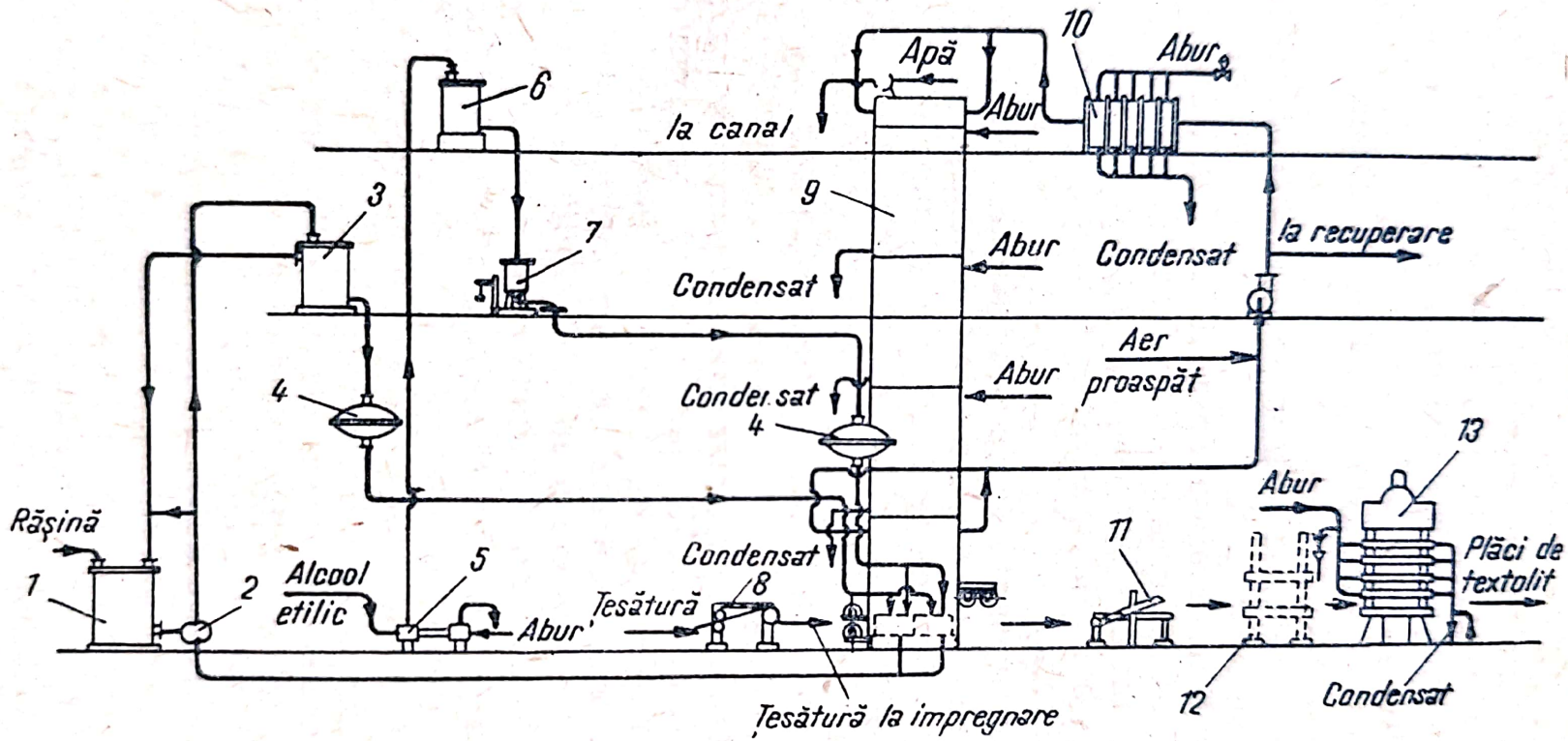


Fig. 56. Schema fabricării plăcilor de textolit :

1 – rezervor de răşină ; *2* – pompă centrifugă , *3* – rezervoare de presiune pentru răşină ; *4* – filtre ; *5* – pompă cu piston pentru alcool ; *6* – rezervor de presiune pentru alcool ; *7* – dozator gravimetric de alcool ; *8* – maşina de înfăşurat şi de cusut ţesătura ; *9* – maşina de impregnat ; *10* – calorifer ; *11* – maşina pentru tăierea ţesăturii impregnate ; *12* – masa mobilă pentru formarea baloturilor ; *13* – presă cu mai multe etaje.

Răşinile în emulsie ca şi lacurile solubile în alcool se transportă prin conducte speciale în vasul de depozitare *1*, şi prin rezervorul de presiune *3*, prin curgere liberă, trecînd prin filtrul *4* ajung în baia maşinii de impregnat *9*. Pentru diluarea emulsiei se prevede posibilitatea adăugării de alcool în baia maşinii de impregnat. Alcoolul este transportat cu o pompă cu piston *5*, în vasul de presiune *6*, de unde prin curgere liberă trece prin vasul de măsurat *7* şi filtrul *4* în baia maşinii de impregnat.

Sulurile de ţesătură sînt transportate cu ajutorul scripeţilor la maşina de impregnat *9*. Pentru îmbunătăţirea calităţii impregnării, ţesătura înainte de a fi introdusă în baie este supusă unei uscări preliminare, fiind trecută printre valţuri încălzite. În cazul încălzirii preliminare a ţesăturii, în porii acesteia se produce o oarecare răcire ceea ce favorizează o impregnare mai profundă.

Ţesătura impregnată, trece printre valţurile de stoarcere şi intră în partea de uscare a maşinii. Schema conductelor de aer prevede posibilitatea unei recirculări parţiale a aerului, care intră în spaţiul de uscare cu ajutorul unui ventilator. Pentru încălzirea aerului este prevăzut caloriferul *10* încălzit cu abur. Ţesătura uscată coboară pe partea exterioară a spaţiului de uscare vertical şi se înfăşoară în suluri.

Schema de recirculare permite să se menţină a compoziţie constantă a amestecului de vapori şi aer cu un consum minim de căldură. O astfel de schemă este foarte indicată cînd se lucrează cu lacuri solubile în alcool, cînd amestecul de vapori şi aer care conţine o anumită cantitate de vapori de alcool este aspirată în instalaţia de recuperare.

În unele fabricaţii lacul şi răşina din băile de impregnare se încălzesc pînă la temperatura de 40—45 °C cu apă fierbinte sau cu condensat care circulă prin cămaşa băii (mantaua dublă).

Ţesătura impregnată, înfăşurată în suluri se scoate de pe dispozitivele de înfăşurare ale maşinilor de impregnare şi cu ajutorul unui transportor se deplasează spre maşina *11*, pentru tăierea ţesăturii, sau se trimite în camera de păstrare intermediară, care sînt dulapuri de condiţionare închise, în care sînt prevăzute tăvi cu agenţi higroscopici (clorură de calciu şi altele).

Tăierea ţesăturilor la maşina pentru tăierea transversală se face la formatele necesare presării. La tăierea unor calităţi subţiri de ţesătură, tăierea se poate face simultan pentru două suluri. Ţesăturile groase se taie numai de pe un singur sul.

Scanned with OKEN Scanner

Foile tăiate se transportă cu transportorul sau cu vagonetele la masa mobilă *12*, pentru formare de baloturi sau se stivuiesc pe stelaje, pentru a fi ulterior balotate. Păstrarea țesăturilor tăiate pe stelaje trebuie să fie redusă la minimum pentru a evita mărirea umidității foilor.

Presarea textolitului în funcție de dimensiune și grosimea plăcilor are loc în presa hidraulică *13* cu mai multe etaje.

Pentru presare pe un singur platan al presei a cîtorva plăci subțiri sau foi de textolit, între baloturile de țesătură impregnată se interpun foi intermediare metalice.

Încărcarea și descărcarea preselor se realizează mecanic cu ajutorul unor vagonete cu etaje. Distanța între rafturile vagonetelor corespunde întocmai cu distanțele între platanele preselor în stare deschisă, ceea ce permite să se realizeze încărcarea și descărcarea concomitentă a tuturor etajelor presei. Încărcarea și descărcarea vagonetelor se realizează cu ajutorul unor mese mobile hidraulice sau mecanice prevăzute cu un transportor cu role.

Vagonetele se deplasează de-a lungul preselor pe o linie decauville.

Presarea plăcilor de textolit în presa hidraulică se face la o presiune de 100—110 kgf/cm^2 și o temperatură de 145—150 °C urmată de răcire. Plăcile preselor se încălzesc cu abur saturat (6 ats) și se răcesc pînă la 60 °C cu apă industrială. Plăcile de textolit răcite se transportă la mesele mobile de descărcare și pe urmă cu transportorul cu role în secția de prelucrare.

După ce baloturile au fost desfăcute, foile metalice intermediare se curăță, se controlează și se reîntorc în circuit pentru stivuirea baloturilor. Foile intermediare avariate se trimit pentru regenerarea suprafeței la mașina de polizat și se întorc apoi pentru utilizarea repetată.

Prelucrarea textolitului constă în tăierea marginilor plăcilor la mașini de frezat sau foarfeci de tip ghilotină. Producția finită se scoate din secție pe măsura acumulării plăcilor pe transportorul cu role pentru a fi expediată în magazia de produse finite a fabricii.

La fabricarea textolitului elastic, țesătura de bumbac se impregnează într-o mașină de impregnat cu două compartimente, cu emulsie carbamidică amestecată cu o dispersie apoasă de cauciuc sau o emulsie de metacrilat de metil. Presarea foilor de textolit elastic se face în prese hidraulice cu

Scanned with OKEN Scanner

10—12 etaje cu o dimensiune a plăcilor de 2 400×1 500 mm, iar prelucrarea ulterioară a foilor (tăierea marginilor) se face cu o mașină de tăiat de tip ghilotină.

Mașini pentru impregnarea și lăcuirea hîrtiei și țesăturilor

La fabricarea getinaxului și a textolitului se utilizează două tipuri de mașini de impregnat: verticale și orizontale, care se deosebesc între ele în special prin construcția camerei de uscare. Cea mai rațională este mașina verticală în ceea ce privește buna folosire a spațiului secției, capacitatea, deservirea ușoară și un regim termotehnic favorabil. Mașinile de impregnat orizontale se folosesc numai la lăcuirea și impregnarea hîrtiei, deoarece în cele verticale sînt inevitabile rupturi dese în special la prelucrarea unei hîrtii subțiri.

Pînă nu demult, la uscare se foloseau exclusiv aburul saturat și apa supraîncălzită; în ultimul timp s-a început de asemenea folosirea unor instalații de încălzire cu raze infraroșii. Mașinile de impregnat cu încălzire cu raze infraroșii se pot folosi numai pentru rășinile în emulsie apoasă care nu conțin solvenți organici, întrucît concentrațiile de solvenți care se pot forma în procesul de uscare prezintă pericolul de explozie.

Mașina de impregnat verticală. Această mașină (fig. 57) se compune dintr-un batiu de fontă turnat, pe care sînt montate valțurile *1* și *3* pentru țesătura neimpregnată și pentru țesătura finită impregnată, cu mecanismele de antrenare, baia *2* și camera de uscare verticală *7*. Țesătura de pe valțurile demontabile *1* prevăzute cu dispozitive de frînare este îndreptată cu ajutorul unor valțuri libere auxiliare montate în ambele părți în baia *2*, în care există valțurile de ghidare *6*.

Baia mașinii de impregnat este prevăzută cu o manta de încălzire pentru încălzirea cu apă fierbinte în scopul micșorării viscozității emulsiei sau lacului. Constanța concentrației și a nivelului emulsiei (sau lacului) în baie se obține prin existența în baie a unui deversor și prin circulația neîntreruptă a compoziției de impregnare, care este recirculată cu o pompă cu roți dințate. Îndreptarea țesăturii în mașină se realizează cu ajutorul valțului *9* care este pus în mișcare prin intermediul unei manivele.

Țesătura impregnată trece din baie pe valțurile de stoarcere *4*, care reglează conținutul de rășină în țesătură și care asigură în decursul procesului de trecere dublă a țesăturii o impregnare uniformă și profundă. Valțurile de stoarcere resti-

Scanned with OKEN Scanner

tuie excesul de rășină în baie. Reglarea cantității de rășină pe țesătură este efectuată de către valțul de stoarcere superior care se deplasează în plan vertical.

Țesătura impregnată brută, trece de la valțurile de stoarcere prin intermediul valțurilor *6* în camera de uscare a mașinii de impregnat. Țesătura impregnată, uscată în camera de uscare este îndreptată cu ajutorul valțurilor *10* înspre valțurile de întindere *8*, care realizează mișcarea țesăturii în decursul procesului de uscare. Pe porțiunea între valțurile *10* și *8*, țesătura se răcește, lucru care împiedică posibilitatea lipirii foilor de țesătură între ele pe valțurile de întindere *8*.

Țesătura impregnată finită trece pe valțurile demontabile *3* pe care ea se înfășoară.

Valțurile de stoarcere *4*, valțurile de întindere *8*, ca și valțurile demontabile *3* sînt puse în mișcare cu ajutorul unor transmisii de la un electromotor. Datorită faptului că valțurile finale *3* au o viteză unghiulară diferită în funcție de diametrul sulului înfășurat, ele sînt prevăzute cu o transmisie prin fricțiune.

Pentru reglarea vitezei de deplasare a țesăturii în mașină, în funcție de regimul de uscare necesitat, transmisia mașinii este prevăzută cu o cutie de viteze *5*.

Avantajul mașinii verticale în comparație cu cea orizontală constă în absența rolelor de ghidare și de sprijinire în decursul procesului de uscare, care necesită o curățire periodică din cauză rășinii care se lipește de ele, și ca atare durata de oprire a mașinii este micșorată.

În camera de uscare a mașinii de impregnat, căldura se introduce cu ajutorul aerului încălzit care intră prin partea superioară a camerei și cu ajutorul convecției și radiației de la serpentinele cu abur dispuse în camera mașinii de impregnat. În prima etapă de uscare a țesăturii impregnate se cere un regim termic mai blînd, pentru împiedicarea posibilității formării bulelor pe suprafața țesăturii impregnate. De aceea pe primul metru și jumătate de parcurs al țesăturii, în camera de uscare nu se instalează serpentine cu abur. Din aceleași considerente și de asemenea ca urmare a micșorării vitezei de uscare, pe măsura uscării materialului în conformitate cu curbele dinamicii uscării s-a adoptat schema mișcării în contracurent a aerului și materialului.

Temperatura aerului la intrarea în partea superioară a camerei de uscare (ieșire material) este 140—160 °C, iar la ieșirea aerului din partea inferioară a camerei de uscare (intrarea materialului) este 120—140 °C. O astfel de dife-

Scanned with OKEN Scanner

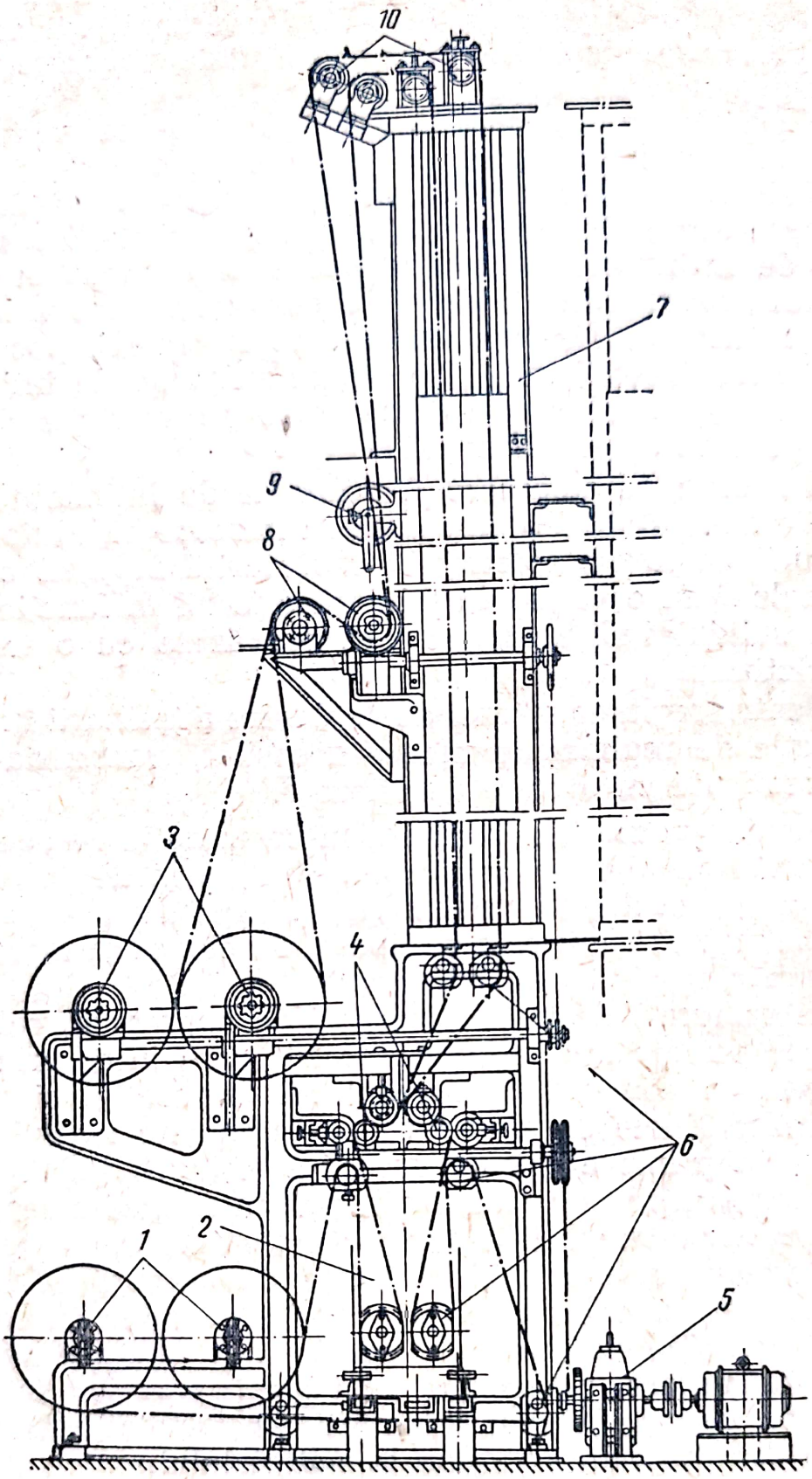


Fig. 57. Mașina de impregnat verticală :
1 — valțuri demontabile pentru țesătură neimpregnată ; *2* — baia ; *3* — valțuri demontabile pentru țesătură impregnată ; *4* — valțuri de stoarcere ; *5* — cutie de viteze ; *6, 10* — valțuri de ghidare ; *7* — camera de uscare ; *8* — valțuri de întindere ; *9* — valț pentru îndreptarea țesăturii în mașină.

Scanned with OKEN Scanner

rență mare de temperatură în camera de uscare este posibilă numai datorită existenței serpentinelor cu abur în camera de uscare (se pot folosi de asemenea lămpi infraroșii).

Uscarea se realizează de obicei cu recircularea aerului, perioada de recirculare stabilindu-se în funcție de cantitatea de alcool în emulsie și de concentrația admisibilă de vapori de alcool în amestecul de vapori și aer, din punct de vedere al pericolului de explozie. La impregnarea țesăturilor cu emulsie apoasă de rășină, frecvența de recirculare este determinată de diagrama *i*—x. Saturarea aerului dintr-o singură dată ar duce la o mare risipă de căldură pentru uscare, deoarece ar însemna ca întreaga cantitate de aer încălzit la 140 °C să fie evacuată la o temperatură de 120 °C, adică să se lucreze cu un randament foarte scăzut. Saturarea aerului dintr-o singură dată nu este indicată și din cauza faptului că se creează condiții foarte dure de uscare.

Spațiul de uscare se prezintă sub forma unei camere verticale cu o înălțime de aproximativ 12 m a cărei secțiune asigură o viteză a aerului de cel puțin 4 m/s. Camera de uscare se execută sub forma unei carcase de oțel cornier învelită cu tablă de oțel și izolată în partea exterioară. Secțiunea camerei se determină în funcție de cantitatea de aer și viteza de trecere a acestuia, care este dată.

În camera de uscare sînt dispuse trei serii de țevi trase cu diametrul de 25/38,5 mm. Rîndul central de țevi este așezat în axul camerei, iar celelalte două la o distanță de 120 mm, pentru a permite trecerea țesăturii. Fiecare rînd are aceeași suprafață de încălzire care se împarte în trei porțiuni, în care ținînd seama de neuniformitatea procesului de uscare de-a lungul înălțimii camerei, presiunea și debitul aburului se reglează în mod independent. Împărțirea suprafeței de încălzire în porțiuni se face proporțional cu durata diferitelor perioade ale uscării care se aleg cu ajutorul curbelor vitezei și dinamicii de uscare. Durata uscării se împarte în perioade în felul următor (în % din durata totală a uscării) :

	Perioada vitezei constante de evaporare	Perioada cu viteza de evaporare descrescîndă
Pînză tare	70	30
Pînză de bumbac	50	50

La impregnarea țesăturii cu soluție alcoolică de rășină, se admite o concentrație de vapori de acool în camera mașinii de impregnat care să fie inferioară concentrației care prezintă

pericol de explozie și care este egală cu 57 g alcool etilic la 1 kg aer absolut uscat.

Calculul termic al camerelor de uscare la impregnarea țesăturilor cu emulsie apoasă se face prin metoda obișnuită cu ajutorul diagramei $i—x$.

Mai jos se prezintă normele regimului tehnologic de uscare în mașina de tipul descris mai sus :

	Impregnare cu emulsie	Impregnare cu lac solubil în alcool
Temperatura aerului, °C		
înaintea caloriferului	111	111
după calorifer	145	145
în zona întîi	145	145
în zona doua	135	135
în zona treia	125	125
la ieșirea din camera de uscare	120	120
după condensator	—	47
Conținutul de umiditate al aerului, g/kg		
la intrarea în camera de uscare	137	765
la ieșire din camera de uscare	150	800
după condensator	—	480
Debitul de aer, m^3/h		
aer utilizat	1 000	—
aer proaspăt	600 [1])	—
înaintea condensatorului	—	1 240[1])
după condensator	—	870
Presiunea după șuber (înaintea caloriferului), mm col. apă	—1	—1

Datele principale care caracterizează funcționarea mașinii de impregnat sînt arătate în tabela 35.

Date în legătură cu consumul de abur, apă și energie electrică sînt arătate mai jos :

	Impregnare cu emulsie	Impregnare cu lac solubil în alcool
Consumul de căldură, kcal		
pentru 1 kg de umiditate evaporată	1 125	560
pentru 1 t de țesătură impregnată	225 000	170 000
Consumul pentru 1 t de țesătură impregnată		
abur, t	0,45	0,34
apă, m^3	1,9	10,3
energie electrică, kWh	10,0	6,5

În cazul funcționării mașinii de impregnare se prevede controlul și reglarea automată a următorilor parametri :

[1]) Fără a ține seama de cantitatea de aer care este aspirată prin fante cu ocazia trecerii țesăturii.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 35

Caracteristicile de funcționare a mașinii de impregnare (lățimea țesăturii 1,5 m; umiditatea țesăturii 6%, conținutul final de rășină în țesătură 50%)

Caracteristici	Pînză tare (475 g/m²)		Țesătură ușoară de bumbac (160 g/m²)	
	impregnare cu emulsie	impregnare cu lac solubil în alcool	impregnare cu emulsie	impregnare cu lac solubil în alcool
Timpul de uscare, min.	4	2,5	1,3	0,84
Viteza de deplasare a țesăturii, m/min	3	4,8	9,25	14,25
Conținutul de rășină în lac, %	75	65	75	65
Consumul de lac kg/h	333	595	333	595
Cantitatea de țesătură prelucrată m/h	360	576	1 110	1 710
m²/h	540	865	1 661	2 570
kg/h	266	411	266	411
Cantitatea de țesătură impregnată, kg/h	500	772	500	772
Cantitatea de smoală la țesătură, kg/h	250	386	250	386
Cantitatea de volatile, kg/h				
introduse cu țesătura	16	25	16	26
introduse cu lac	83	209	83	209
Total	99	234	99	234

1. Controlul temperaturii aerului în camera de uscare a mașinii de impregnat și în conducta de aer dinaintea caloriferului.

2. Reglarea temperaturii aerului în conducta de aer după calorifer.

3. Controlul presiunii aerului în conducta de aer dintre ventilator și calorifer și în camera de uscare a mașinii ca și controlul presiunii aburului în conducta de abur înaintea ventilelor de reducere și după acestea.

4. Controlul vitezei și debitului de aer.

5. Înregistrarea cantității de țesătură prelucrată.

Pentru menținerea unui regim termic constant s-a admis reglarea proporțională cu ajutorul unui impuls de la balonul termic al unui termometru manometric. Această metodă de reglare asigură în întregime precizia necesară în ceea ce privește respectarea regimului de temperatură. În afara reglării automate a temperaturii, se prevede și înregistrarea acesteia, ceea ce permite urmărirea unui regim de temperatură corect în timp. Ținînd seama de pericolul de explozie al acestei fabricații, pentru control și reglare, se

Scanned with OKEN Scanner

folosesc dispozitive pneumatice care sînt alimentate cu aer comprimat (2 ats), și care transmit efortul unei membrane a supapei de reglare. Aerul comprimat se obține din conducta principală.

Pentru controlul presiunii aburului s-au folosit manometre înregistratoare cu arc care sînt montate în locurile în care se fac măsurătorile. Controlul presiunii aerului în conducta de aer după ventilator ca și al vidului în camera de uscare a mașinii se realizează cu ajutorul unor vacuummetre cu membrană. Pentru controlul consumului de aer și al vitezei de mișcare a aerului s-au proiectat micromanometre prevăzute cu tub Pitot.

Calcularea cantității de țesătură se realizează cu ajutorul unui contor legat de axul tamburului pe care se înfășoară produsul finit.

În încăperea în care se află mașina se montează un pupitru de comandă care se compune din două tablouri, pe care sînt dispuse toate aparatele.

Mașini de lăcuit. Lăcuirea (acoperirea unilaterală cu un strat de rășină) se realizează în mașini de lăcuit orizontale și este mai avantajoasă decît impregnarea, datorită faptului că în timpul uscării nu are loc murdărirea cu rășină a rolelor de susținere, așezate în camera mașinii.

În fig. 58 este reprezentată o mașină de lăcuit hîrtia care are următoarele caracteristici tehnice:

Lățimea hîrtiei, mm	2 500
Viteza de mișcare a hîrtiei, m/min	8—12
Suprafața elementelor de încălzire (care se găsesc în camera de uscare), m^2	60
Puterea electromotorului pentru antrenarea mașinii (fără ventilatoare), kW	3
Numărul de turații pe minut al electromotorului	1 000
Suprafața tamburilor (două bucăți) pentru uscarea țesăturii, m^2	5,4
Greutatea mașinii, kg	18 000

În prezent se utilizează adeseori mașini de lăcuit duble care sînt calculate pentru lăcuirea concomitentă a două pînze de hîrtie. O astfel de mașină constă din două camere de lăcuire, două camere de uscare orizontale așezate una sub cealaltă și un dispozitiv de antrenare, care înfășoară hîrtia lăcuită în suluri. Mașina este calculată pentru lăcuirea hîrtiei cu o lățime pînă la 1 600 mm și are o lungime a camerelor de uscare de 20 m. Valțurile camerelor de lăcuire și axul mecanismului de antrenare sînt angrenate cu ajutorul unui ax așezat de-a lungul mașinii, care este rotit la rîndul lui de către un electromotor prin intermediul unui reductor

Scanned with OKEN Scanner

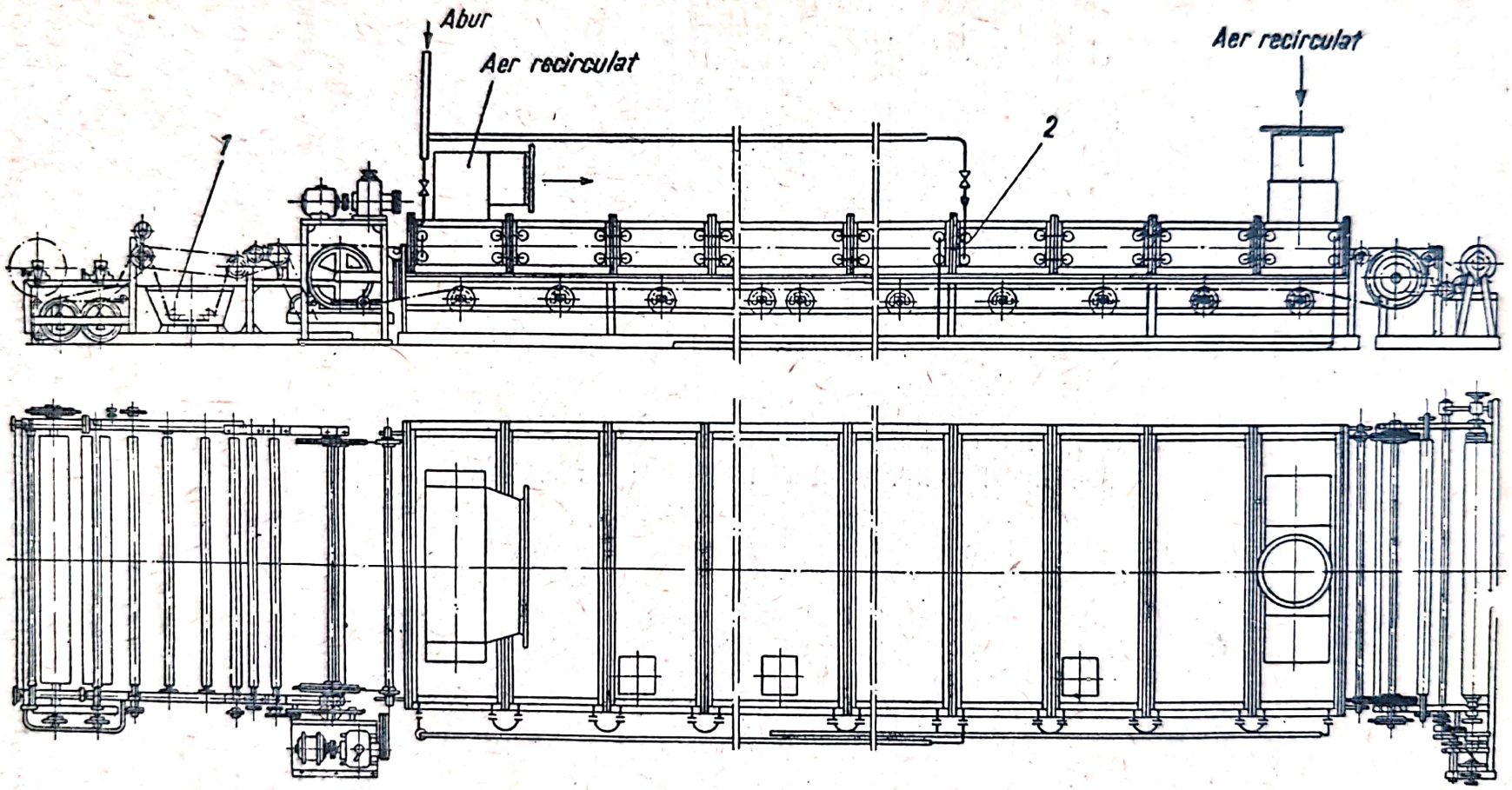


Fig. 58. Mașina de lăcuit orizontală :
1 — baia de lăcuire ; *2* — camera de uscare.

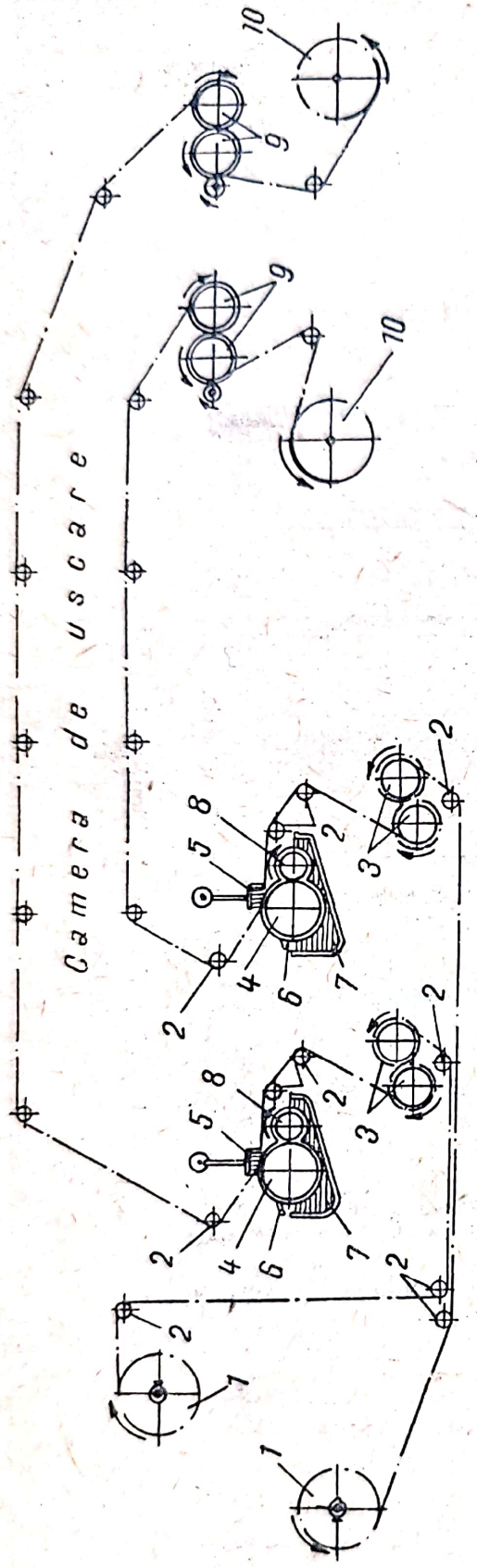


Fig. 59. Schema funcționării mașinii de lăcuit duble:
1 — suluri cu hîrtie nelăcuită; *2* — role auxiliare; *3* — tamburi de încălzire; *4* — tambur de lăcuire; *5* — perie pentru curățirea hîrtiei care se lăcuiește; *6* — cuțit pentru curățirea tamburului; *7* — baie; *8* — valț cauciucat; *9* — tamburi de răcire; *10* — sul cu hîrtie lăcuită.

și al unui variator, ceea ce permite o variație lină a numărului de turații.

Viteza de trecere a hîrtiei se reglează în limitele de 8 la 22 m/min. Rolele care mențin hîrtia în camera de uscare sînt antrenate cu ajutorul unui lanț fără sfîrșit de la valțurile camerelor de lăcuire.

În fig. 59 este reprezentată schema de funcționare a mașinii de lăcuit duble. Hîrtia care trebuie lăcuită este îndreptată de pe sulurile *1* cu ajutorul rolelor auxiliare *2* spre partea inferioară a camerei de uscare, unde se încălzește, trecînd peste doi tamburi încălziți cu abur *3*. În continuare hîrtia cu ajutorul rolelor auxiliare *2* este trecută pe tamburii de lăcuire *4* care au o viteză periferică cu mult mai mare decît viteza de mișcare a hîrtiei.

Hîrtia care a fost supusă lăcuirii atinge tamburul pe o porțiune mică, după care este îndreptată înspre camera de uscare cu ajutorul valțurilor auxiliare.

Viteza periferică ridicată a tamburului de lăcuire asigură o calitate superioară lăcuirii hîrtiei. În decursul procesului de lăcuire hîrtia este curățată pe tamburul de lăcuire cu ajutorul periei *5*. Tamburul de lăcuire este

Scanned with OKEN Scanner

curățat în timpul funcționării cu ajutorul cuțitului *6*. Partea inferioară a tamburului de lăcuire este cufundată în baie și se poate deplasa în direcție verticală. Cantitatea de rășină care se aplică pe hîrtie se reglează prin gradul de cufundare a tamburului de lăcuire în baie și cu ajutorul unui valț auxiliar cauciucat *8*, care este așezat paralel cu tamburul de lăcuire. Prin deplasarea valțului auxiliar *8* în raport cu tamburul de lăcuire, se modifică jocul între ele și prin aceasta cantitatea de rășină pe care hîrtia o antrenează din baie.

Toate valțurile auxiliare și ca și tamburul de încălzire încălzit cu abur *3*, se rotesc cu o viteză periferică egală cu viteza hîrtiei. Tamburii de lăcuire *4* ca și valțurile auxiliare cauciucate *8* pot fi angrenate fie de la transmisia principală a mașinii, fie cu ajutorul unor electromotoare individuale.

Conducerea funcționării mașinii se realizează în fața camerei de lăcuire.

Baia camerei de lăcuire are un volum limitat. Prin ea circulă continuu lacul care este debitat de o pompă dintr-un rezervor montat pe același nivel cu mașina. Hîrtia lăcuită uscată la ieșirea din camera de uscare se răcește, înfășurîndu-se pe doi tamburi *9*, prin care circulă apă rece și cu ajutorul unor valțuri auxiliare este îndreptată spre înfășurare.

Dirijarea hîrtiei în camera de uscat se realizează cu ajutorul unor lanțuri fără sfîrșit care sînt mișcate prin intermediul unor manivele.

Uscarea hîrtiei lăcuite se realizează pe seama căldurii aerului încălzit în calorifer și refulat în camera de uscare cu ajutorul unui ventilator, ca și a căldurii cedate de serpentinele cu abur montate în interiorul camerei de uscare. În camerele de uscare și în cele de lăcuire se menține un vid neînsemnat. Aerul aspirat din camerele de uscare, și care conține vapori de alcool, apă, fenol și formaldehidă este îndreptat spre instalația de recuperare. Recuperarea alcoolului se realizează cu ajutorul cărbunelui activ, care se regenerează prin insuflare de abur saturat.

În fig. 60 este dată schema instalației de recuperare, care constă dintr-un ventilator de înaltă presiune *1*, un răcitor cu apă *2*, pentru răcirea amestecului de aer și vapori, două camere de distribuție, *3* și *4*, două vase de adsorbție orizontale *5*, umplute cu cărbune activ (stratul de 250—300 mm), un condensator *6*, o pompă pentru circularea condensatului și rezervorul *7* pentru alcool diluat. Aerul care vine de la mașinile de impregnat este aspirat cu ventilatorul *1* prin răcitorul *2* și camera de distribuție *3*, într-unul din vasele

Scanned with OKEN Scanner

de adsorbție *5*, și de aici prin camera de distribuție *4* se evacuează în atmosferă.

În răcitorul *2*, se produce răcirea aerului, condensarea parțială a vaporilor de alcool și în special a fenolului. Acest

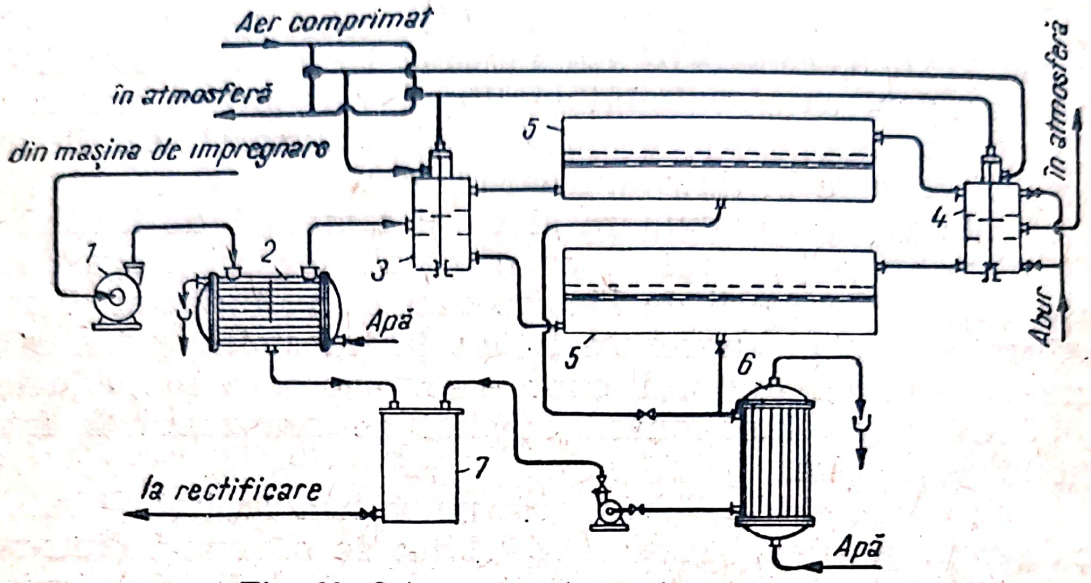


Fig. 60. Schema instalației de recuperare:
1 — Ventilator de înaltă presiune ; *2* — condensator de suprafață ; *3, 4* — camere de distribuție ; *5* — vase de adsorbție ; *6* — condensator ; *7* — colector de alcool diluat.

răcitor este destinat condensării fenolului în scopul împiedicării pătrunderii fenolului în vasul de adsorbție unde ar avea loc acoperirea acestuia cu rășină ; de aceea uneori se recurge la spălarea răcitorului și a vasului de adsorbție cu alcool.

În vasul de adsorbție se produce adsorbția vaporilor de alcool și fenol de către cărbunele activ. Adsorbția se continuă pînă la saturarea cărbunelui activ cu alcool, după care prin manevrarea șuberului camerelor de distribuție (cu ajutorul unor cilindri pneumatici) se pune în funcțiune al doilea vas de adsorbție, iar primul trece la regenerarea cărbunelui activ prin insuflarea de abur saturat.

Amestecul de vapori de apă și de alcool trece din vasul de adsorbție în condensatorul *6* unde se condensează. Condensatul trece prin colectorul *7* unde se scurge de asemenea și lichidul din răcitorul *2* și se trimite la rectificare.

MATERIALE PLASTICE STRATIFICATE CU ȚESĂTURI DE STICLĂ

La fabricarea unor produse de dimensiuni mari (corpuri de vapoare, automobile, piese de avioane și altele) din materiale plastice de sticlă stratificate, la presiune scăzută și sub vid, liantul trebuie să corespundă următoarelor cerințe : o adeziune ridicată față de țesătura de sticlă, o mare rezistență a stratului de rășină, o ușoară activare prin introduce-

Scanned with OKEN Scanner

rea unui inițiator și o durată de viață îndelungată. Viscozitatea liantului folosit poate varia în limite largi (pînă la 600 000 cP). Solidificarea liantului trebuie să se desfășoare cu ușurință sub acțiunea inițiatorului și nu trebuie să fie însoțită de degajare de produse volatile.

Acestor cerințe le corespund în mare măsură rășinile poliesterice ca atare și modificate.

Materiale plastice pe bază de rășini poliesterice armate cu sticlă. Cea mai mare răspîndire în fabricarea materialelor plastice din sticlă au obținut-o poliesterii nesaturați, în cea mai mare parte obținuți ca produse de policondensare între anhidrida maleică și glicoli (etilenglicol, dietilenglicol), care sînt reticulate de un monomer nesaturat (de obicei stiren). Alături de un acid dicarboxilic nesaturat (maleic, fumaric) în compoziția poliesterului intră și acizi dicarboxilici saturați (adipic, sebacic și alții), care au o acțiune plastifiantă asupra poliesterului, conferindu-i o elasticitate ridicată.

La fabricarea materialelor plastice cu sticlă, o mare importanță o are pregătirea suprafeței țesăturii de sticlă și anume îndepărtarea agentului de uleiere.

În tabela 36 se dau proprietățile materialelor plastice de sticlă pe bază de rășini poliesterice.

TABELA 36

Proprietățile fizico-mecanice ale materialelor plastice cu sticlă pe bază de rășini poliestrice

Proprietăți	Dietilen-glicol, anhidridă maleică	Dietilen-glicol, anhidridă maleică și ftalică	Etilen-glicol, anhidridă maleică	Etilen-glicol, anhidridă maleică și ftalică
Greutate specifică gf/cm³	1,6—1,7	1,6—1,7	1,6—1,7	1,6—1,7
Conținutul de poliester, %	38—42	38—42	38—42	33—42
Rezistența de rupere, kgf/cm², la întindere .	3 130—3 450	3 170—3 640	2 580—2 900	2 885—3 320
la încovoiere	2 000—2 300	1 650—1 875	1 865—1 875	1 590—2 840
Rezilienta specifică, kgf · cm/cm² . . .	135—145	100—120	139—165	114—155
Rezistența termică după Martens, °C . .	202—205	82—87	180—185	92—97
Absorbția de apă (în 24 h), %	0,33—0,50	0,50—0,52	0,45—0,51	0,50—0,55
Constanta dielectrică	4,6	4,6	4,2	—
Tangenta unghiului de pierderi dielectrice ,	0,02	0,015	0,02	—

Scanned with OKEN Scanner

Materiale plastice pe bază de rășini epoxidice armate cu sticlă. Folosirea rășinilor epoxidice în calitate de liant la fabricarea materialelor plastice din sticlă permite obținerea unor materiale plastice cu o rezistență mecanică ridicată și o stabilitate chimică deosebit de bună. Acest lucru se explică prin adeziunea mărită a rășinilor epoxidice față de fibrele de sticlă. La fabricarea materialelor plastice din sticlă pe bază de rășini epoxidice, în calitate de agent de întărire se utilizează amine polifuncționale într-o cantitate de 6—15% raportată la rășină.

Regimul de presare a produselor depinde de tipul aminei folosite. Rășinile epoxidice se caracterizează printr-o capacitate de umectare bună și dau o contracție neînsemnată la presare.

În tabela 37 se dau condițiile aproximative de solidificare a stratificatelor de rășini epoxidice cu sticlă.

TABELA 37

Condițiile de solidificare a textolitului de sticlă pe bază de rășină epoxidică

Rășina	Condițiile de solidificare ale textolitului de sticlă				
Greutate moleculară	Conținutul în textolitul de sticlă	Agent de întărire	Cantitatea de agent de întărire la 100 părți greutate rășina, părți greutate	Regimul de solidificare	Regimul de prelucrare termică
350—420	30	Dietilen-triamina	8	30 min la 120 °C	1 h la 250 °C
	35	*m*-fenilen-diamina	14	15 min la 150 °C	
	33	*m*-fenilen-diamina	8	30 min la 110 °C	
900—1 000	33	Dician-diamida	7	30 min la 165 °C	1 h la 250 °C

Stratificatele de sticlă de calitate superioară se obțin prin folosirea de rășini epoxidice combinate cu rășini rezolice de tip fenol-formaldehidă. Componenții se iau în următorul raport (părți în greutate) :

Rășină epoxidică	100
Rășină rezolică (15% apă sau alcool)	150
Dician-diamidă (agent de întărire)	4

Scanned with OKEN Scanner

Ambele rășini se dizolvă la început în acetonă sau metiletilcetonă și apoi se amestecă cu soluția de dician-diamidă. Dician-diamida se dizolvă în prealabil într-un amestec fierbinte de 60 părți în greutate acetonă și 40 părți în greutate apă. Țesătura impregnată se usucă cu atenție fără a permite întărirea rășinii rezolice. Conținutul de rășină în țesătura uscată trebuie să fie de 30—32% față de greutatea țesăturii. Presarea stratificatului de sticlă se efectuează la 150 °C timp de 5 min la presiune scăzută după care materialul se solidifică sub presiunea de 1,75 kgf/cm² în decurs de 25 min.

Condițiile de solidificare a textolitului de sticlă depind de natura agentului de întărire și de durata de viață a amestecului de rășină și agent de întărire.

Proprietățile aproximative ale stratificatelor de sticlă pe bază de rășini epoxidice sînt:

Rezistența de rupere, kgf/cm²	
la tracțiune	3 900
la compresiune	4 900
la încovoiere	5 900
după menținere în apă timp de 30 zile	5 000
după menținere în apă timp de 60 zile	4 500
după încălzire la 70 °C	5 300
Absorbția de apă (după 24 h), %	0,03
Constantă dielectrică	
la 10^2 Hz	6,2
la 10^6 Hz	4,9
Pierderile dielectrice	
la 10^2 Hz	0,06
la 10^6 Hz	0,02
Rezistența la arc electric	245

La un conținut de rășină de 25—35% se obține stabilitatea la apă și rezistența prevăzută în norme pentru stratificatul cu sticlă. Pentru micșorarea contracției și a coeficientului de dilatare se pot introduce în textolitul de sticlă substanțe de umplutură (azbest, sticlă, făină de cuarț, porțelan).

Pentru ridicarea stabilității chimice a textolitului de sticlă se utilizează în calitate de liant rășini epoxidice, combinate cu rășini poliesterice. În acest caz în calitate de rășini poliesterice se folosesc rășini, care se obțin prin reacția dintre acidul fumaric cu produși de condensare ai fenolilor bihidroxilici cu oxidul de etilenă sau propilenă. Stabilitate chimică ridicată au și rășinile epoxidice combinate cu rășini furanice (rășini epoxifuranice).

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 38 sînt arătate caracteristicile mecanice ale stratificatelor de rășini epoxifuranice cu sticlă.

TABELA 38

Proprietățile mecanice ale textolitului de sticlă pe bază de rășini epoxifuranice

	Textolit de sticlă din țesătură cu fibrele într-un sens, prelucrate cu rolan		Textolit din sticlă mată			
			I		II	
	uscat	umed	uscat	umed	uscat	umed
Conținutul total de rășină, %	32	—	52	—	47	—
Conținutul de rășină furanică și rășină epoxifuranică, %	20	—	20	—	40	—
Rezistența de rupere la încovoiere, kgf/cm²	7 864	6 836	3 021	2 577	2 296	1 992
Modulul la încovoiere, kgf/cm²	361 000	354 000	111 000	99 000	89 000	87 000
Rezistența de rupere la comprimare, kgf/cm²	4 495	3 360	2 106	1 533	1 559	1 271
Modulul la compresiune kgf/cm²	340 000	346 000	97 300	85 400	99 400	97 000
Rezistența de rupere la întindere, kgf/cm²	5 065	5 077	1 336	1 196	1 245	1 312
Modulul la rupere, kgf/cm²	364 000	357 000	81 200	787 000	85 400	82 600

Materiale plastice din sticlă pe bază de rășini de policondensare. Folosirea în calitate de lianți a rășinilor fenol-formaldehidice în special a celor modificate a obținut o largă răspîndire pentru fabricarea stratificatelor cu sticlă destinate pieselor de construcție.

În acest caz, rășinile fenol-formaldehidice se modifică cu rășini polivinilacetalice, gliptalice, epoxidice, poliesterice și altele.

Dezavantajul principal al stratificatelor de sticlă pe bază de rășini fenolice îl constituie mărirea presiunii de presare, ceea ce complică într-o măsură apreciabilă fabricarea produselor de dimensiuni mari. Modificarea rășinilor fenolice îmbunătățește considerabil adeziunea lor față de țesătura de sticlă și permite folosirea unor presiuni mai scăzute de presare.

Înaintea presării, țesătura impregnată se încălzește, iar presarea se desfășoară la o temperatură mai ridicată decît în cazul folosirii rășinilor poliesterice.

Scanned with OKEN Scanner

Stratificatele cu sticlă obținute pe bază de rășini fenolice și fenolice modificate se pot utiliza la temperaturi de 200—400 °C, iar o durată scurtă de timp (cîteva minute) pot să reziste chiar la temperatura de 1 000 °C. În afară de aceasta, pierderea de greutate și reducerea rezistenței mecanice la temperatură ridicată a acestor varietăți de stratificate cu sticlă este mult mai mică decît în cazul stratificatelor poliesterice cu sticlă. Astfel, prin menținerea timp de 6 zile la 250 °C pierderea de greutate a stratificatului de rășini fenolice-sticlă reprezintă 8%, pe cînd cea a stratificatului poliesteric-sticlă 24%. Rezistența de rupere la încovoiere statică, pentru stratificatul fenolic-sticlă scade în acest caz de la 1 130 la 1 000 kgf/cm², iar a celui poliesteric de la 150 la 10 kgf/cm².

Din rășinile de policondensare, pentru fabricarea textolitului de sticlă, în special pentru produse de dimensiuni mari, importanța cea mai mare au căpătat-o rășinile silico-organice.

Mai jos se dau proprietățile textolitului de sticlă pe bază de rășină polisiloxanică, fabricat la o presiune de 1 kgf/cm².

Rezistența de rupere la tracțiune kgf/cm²	
la 25 °C	2 400—3 160
la 260 ° (30 min)	1 540—1 750
Rezistența de rupere la încovoiere statică, kgf/cm²	
la 25 °C	1 755—2 460
la 260 °C (30 min)	845—1 058
Modulul de elasticitate la încovoiere statică, kgf/cm²	
la 25 °C	210 000—240 000
la 260 °C (30 min)	175 000—133 000
Pierderea de greutate (după 500 h la 250 °C), %	0,61

Un avantaj al textolitului de sticlă obținut pe bază de rășini silico-organice este posibilitatea exploatării îndelungate la temperaturi de 180—250 °C. Un dezavantaj al acestui material este rezistența mică a încleierii între straturi și rezistența de rupere la încovoiere statică scăzută, în stare încălzită. Pentru înlăturarea acestor dezavantaje, rășinile silico-organice se modifică combinîndu-le cu rășini fenol-formaldehidice, poliesterice și altele.

Scanned with OKEN Scanner

Fabricarea materialelor plastice din sticlă și a produselor executate din acestea

Țesătura de sticlă care se obține sub forma unor bucăți cu lungime între 15 și 50 m, se coase la mașini de cusut și se înfășoară în suluri pe mașini de înfășurat. Adeseori țesătura de sticlă se supune înaintea impregnării unei prelucrări speciale (termică sau cu soluții speciale) pentru îndepărtarea agenților de uleiere sau pentru protecția suprafeței sticlei la fisurare.

Toate soluțiile de impregnare care intră în baie se filtrează iar lacurile solubile în alcool, la caz de nevoie, se diluiază cu alcool.

Impregnarea țesăturii de sticlă se realizează de obicei la mașini de impregnare speciale.

La fabricarea plăcilor de stratificate cu sticlă pe bază de rășini modificate termoreactive, baloturile pentru presare se compun din șase foi de țesătură de sticlă și două foi (interioare) de țesătură de bumbac impregnată. Presarea se realizează într-o presă cu 11 etaje la o presiune de 40 kgf/cm^2, iar pe un platan al presei nu se pun mai mult de două baloturi.

Prelucrarea materialelor plastice de sticlă pe bază de rășini poliesterice, epoxidice, polimeri silico-organici, în scopul obținerii unor produse de dimensiuni mari și altele se realizează prin presare la presiune scăzută, prin metoda aspirării centrifuge (la fabricarea țevilor) și altele.

Presarea produselor de dimensiuni mari la presiuni de la 0,35 pînă la 5,7 kgf/cm^2 se poate realiza în forme de presare de tip fie negativ, fie pozitiv. În primul caz se obține o suprafață exterioară netedă, în al doilea caz suprafața interioară este netedă.

Produsele de dimensiuni mari din stratificate cu sticlă se pot presa în camere încălzite în cazul presării cu contact, folosind forme de presare din beton sau lemn, de construcțiile cele mai simple, sau în camere încălzite, care lucrează sub vid cu folosirea unor saci de cauciuc. Se utilizează de asemenea metoda presării în forme de presare încălzite, cu poanson sau matriță elastică. În acest caz presiunea de 2—5 kgf/cm^2 se realizează cu ajutorul aerului, apei sau aburului. Presarea se poate face de asemenea și în autoclavă.

Metoda cea mai economică de fabricare a unor produse de dimensiuni mari, este presarea cu ajutorul unui poanson sau matrițe elastice. Cu această metodă se pot obține

Scanned with OKEN Scanner

produse monolite cu o suprafață bună. Prin metoda în autoclavă se obțin produse cu proprietăți fizico-mecanice ridicate, însă această metodă nu se utilizează pentru producția în masă. Metoda sub vid este cea mai ieftină, dar se folosește deocamdată numai pentru fabricarea de produse simple la scară experimentală.

În ultimul timp a obținut o largă răspîndire metoda fabricării de produse mari din fibră de sticlă prin metoda aspirării: pe o formă din sită, care se amplasează într-o cameră de vid, se aspiră cu ajutorul vidului fibra de sticlă. Semifabricatul astfel obținut al produsului se introduce în forma de presare, în care cu ajutorul vidului se aspiră liantul lichid. După aceasta, produsul se presează cu ajutorul sacului de cauciuc la o presiune de 0,35—7 kgf/cm^2.

Aspirarea fibrei de sticlă se poate combina cu impregnarea concomitentă cu rășină. În acest scop, într-o mașină specială, firele răsucite de sticlă se introduc cu ajutorul unor valțuri de alimentare într-un dispozitiv de tăiere. Acest dispozitiv are o transmisie independentă și o cutie de viteze care asigură posibilitatea reglării cantității de fibră tăiată ca și lungimea acesteia. Cu ajutorul unui pistol special, avînd diferite orificii pentru ieșirea fibrei de sticlă, a rășinii poliesterice cu catalizator, și a rășinii poliesterice cu activator, se realizează debitarea acestor componenți. Amestecarea lor se face direct cu aer comprimat care provine de la un ventilator la o presiune de 2,3—2,5 kgf/cm^2. Pulverizarea acestei mase se face fie într-o formă fixă (așa cum se execută lucrările de tencuială), fie dintr-un pistol fix într-o formă, care se deplasează uniform în fața pistolului. În unele cazuri, pentru a accelera întărirea rășinii, forma umplută cu masă este încălzită cu aer cald, alimentat de un ventilator special. Curățirea și spălarea mașinii de resturi de rășină se efectuează cu ajutorul pistolului, alimentat cu acetonă dintr-un rezervor special. Mașina este indicată nu numai pentru executarea de produse din rășini poliesterice, ci și epoxidice și alte rășini. Prin metoda descrisă se pot executa produse de dimensiuni mari, cum ar fi corpuri de vapoare, șalupe, hidroglisoare, caroserii de automobile etc.

Productivitatea unei astfel de mașini cu o lungime de 1 800 mm și o lățime de 800 mm este de 75 kg/h raportată la fibra de sticlă.

Fabricarea de țevi din fibre de sticlă se realizează prin mai multe metode. Firele de sticlă, impregnate cu rășină, (poliesterică, epoxidică și altele) se înfășoară în spirală pe

Scanned with OKEN Scanner

un dorn metalic rotativ, așezat în centrul mașinii și care se acoperă cu anumite compoziții de separare, (de exemplu cu alcool polivinilic). Pentru ridicarea rezistenței țevilor se înfășoară periodic pe dorn benzi cu țesătură de sticlă impregnată, unde firele bătăturii sînt mult mai rezistente decît cele ale urzelii. Un efect mai puțin pronunțat în ceea ce privește mărirea rezistenței în direcția longitudinală a țevilor o are încrucișarea firelor pe dorn (o dată cu distribuirea uniformă a firelor pe lungimea dornului).

Anterior s-a descris o metodă de fabricare a țevilor care constă în aceea că fibra de sticlă este tăiată și impregnată cu rășină cu ajutorul sondei, care se află în interiorul formei și se rotește cu o viteză de 100—280 rot/min. În majoritatea cazurilor, în formă se pune un sac de cauciuc și se creează o presiune, care asigură întărirea rășinii la o temperatură de 175 °C.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

Коршак В. В., Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1953.

Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.

Левин А. Н., Безходарный Н. Ф., Оборудование заводов пластических масс, Госхимиздат, 1950.

Losev I. P., Petrov G. S., Chimia răşinilor sintetice, trad. l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1954.

Мономеры, Издатинлит, сборник № 1, 1951 ; сборник №2, 1953.

Орлов Е. И., Формальдегид—его добывание, свойства и применение, 2-е изд., ОНТИ, Химтеорет, 1935.

Петров Г. С., Башилов А. Я., К проблеме применения фурфурола в производстве синтетических смол, сб. «Пластические массы», I, ОНТИ, Химтеорет, 1935.

Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П., Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946.

Четвериков Н. М., Лазарев А. Н., Фурфурол и его производство, Снабтехиздат, 1933.

Шайбер И., Химия и технология искусственных смол, Госхимиздат, 1949.

Iukelson I. I., Tehnologia sintezei organice de bază, trad. din l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.

Chem. Eng., 61, № 11, 157 (1930).

Răşini fenol-alchidice

Акутин М. С., Блок- и привитые полимеры на основе химических методов, Хим. наука и пром., *2*, № 5 (1957).

Англ. пат. 767385, 1957 ; С. А., 51, 1175 (1957).

Андрианов К. А., Алмазов Л. С., О скорости конденсации фенола и его гомологов с ацетальдегидом, Пластмассы, №4 (1935).

Андрианов К. А., Грибанова О. И., О маслорастворимых оксидифенилформальдегидных смолах, ЖХП, 18, № 9, 17 (1941).

Апельцин И. Э., Клячко В. А., Лурье Ю. Ю., Смирнов А. С., Иониты их применение, Стандартгиз, 1949.

Архангельский В. Д., Технология древесной муки. Гослесбумиздат. 1957.

Берлин А. А., авт. свид. 70763, 1946 г.

Берлин А. А., Соболевский М. В., Моисеев А. А., авт. свид. 68062, 1946.

Берлин А. А., Баранова В. Н., авт. свид. 77731, 1949.

Scanned with OKEN Scanner

Берлин А. А., Хомякова С. К., Разработка метода получения каучук-феноло-формальдегидных смоляных композиций, Хим. пром., № 1, 79 (1949).
Ваншейдт А. А., Механизм образования и строения феноло-альдегидных смол, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1945.
Ваншейдт А. А., Строение феноло- альдегидных смол, Пластмассы, № 1, 11 (1933) ; № 2, 1 (1934).
Ваншейдт А. А. Васильев А. А., Феноло-спирты как заменители термореактивных феноло-альдегидных смол в производстве пластмасс, Хим. пром., № 1, 19 (1946).
Ваншейдт А. А., Ерлыкова Т., Итенберг А. и др., О механизме конденсации фенола с формальдегидом, Пластмассы, № 1, 181 (1935).
Ваншейдт А. А., Итенберг А., Андреева Г., Строение феноло-альдегидных смол, сб. «Пластические массы», II, Химтеорет, 1937.
Ваншейдт А. А., Итенберг А., Баландина А., Строение феноло-альдегидных смол, Пластмассы, № 6, 11 (1934).
Ваншейдт А. А., Итенберг А., Ерлыкова Ц., Симанов Г., Строение феноло-альдегидных смол, Пластмассы, № 3, 17 (1934).
Ваншейдт А. А., Кон А. В., Синтез маслорастворимых смол из бутил- и аминофенола, ЖХП, 18, № 2, 11 (941).
Ваншейдт А. А., Симонова О. Н., Получение бесцветных смол из фенола и формальдегида, сб. «Пластические массы», ГОНТИ, 1939.
Васильев А. А., Получение прозрачных резитов с применением параформальдегида, Труды Казанского химико-технологического института имени С. М. Кирова, № 10, 1947, стр. 56.
Голубенкова Л. И., Слонимский Г. Л., Каргин В. А., Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол, III. Исследование резитов, ЖФХ, 31, № 1, 27 (1957).
Григоров О. Н., Куликова К. Ф., Шарапова А. И., Получение и применение мембран из ионитов для электродиализа, ДАН СССР, (94), № 3, (1954).
Даванков А. Б., О связи между строением некоторых амино-формальдегидных смол и их способностью к ионному обмену, Труды Всесоюзного совещания по хроматографии, Изд. АН СССР, 1952.
Даванков А. Б., Сб. «Теория и практика применения ионообменных материалов», Изд. АН СССР, 1955, стр. 41.
Даванков А. Б., Теория и практика применения ионообменных смол, Изд. АН СССР, 1955.
Даванков А. Б., Петров Г. С., Лауфер В. М., авт. свид. 75513, 1948 г.
Даванков А. Б., Петров Г. С., Лауфер В. М., авт. свид. 77401, 1948 г.
Игонин Л. А., Красулина Н. А., Каргин В. А., Исследование структуры новолачных смол, отвержденных гексаметилентетрамином, Колл. ж., 17, в. 4 (1955).
Игонин Л. А., Гинцберг Э. Г., Красулина Н. А., Каргин В. А., К вопросу о кинетике отверждения фенольно-формальдегидных смол с помощью гексаметилентетрамина, ДАН СССР, 3, № 6, 1252 (1956).
Игонин Л. А., Красулина А. А., Каргин В. А., Термомеханическое исследование процесса образования и строения неплавких и не-

Scanned with OKEN Scanner

растворимых *p*-крезольно-формальдегидных смол, Колл. ж., 18, в. I. 34 (1956).
Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Голубенкова Л. И., Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол. I. Исследование резолов, ЖФХ, 30, № 11, 2435 (1956).
Кардашов Д. А., О промышленном способе получения оксидифенолоформальдегидных смол, ЖХП, 18, № 2, 8 (1941).
Коварская Б. М., Клаз С И., Об упруго-вязких свойствах фенолоформальдегидных смол, Колл. ж., 14, № 6 (1952).
Козлов П. М., О прочности и структуре искусственных смол, ПОХ, 2, № 23 581 (1936).
Козлов П. М., О структуре и прочности искусственных смол, ПОХ, 4, № 14, 98 (1937).
Козловский А. Л., Производство искусственных смол и материалов на их основе, Коиз, 1941.
Коршак В. В. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, Москва, 1953.
Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.
Коршун Л. Л., Ушкина Л. А., Феноло-канифольно-формальдегидная смола для производства пластиков, Лес. пром., 12, 14 (1944).
Кунин Р., Майерс Р., Ионообменные смолы, Издатинлит, 1952.
Левин А Н., Непрерывные процессы в промышленности пластмасс, Хим. наука и пром., № 5 (1957).
Левин А. Н., Теория непрерывной водно-эмульсионной полимеризации. Труды МИХМ, т. XIII, 1957.
Левин А. Н., Арбитман С. М., авт. свид. 71400, 1947 г.
Левин А. Н., Безходарный Н. Ф., Оборудование заводов пластических масс, Госхимиздат, 1950.
Левин А. Н., Кругликов Р. М., Погребецкий С. А., Высокопроизводительный агрегат для конденсации феноло-формальдегидных смол, Хим. пром., № 2 (1951).
Левин А. Н., Пластмассы в машиностроении, Изд. «Знание», 1959.
Левин А. Н., Слободчиков Б. Д., Производство феноло-альдегидных пресспорошков непрерывным методом, Хим. пром., № 10, (1947).
Ломакин Б. А., Гусева В. И., Применение метода электропроводности, вязкости и рефракции к изучению процессов смолообразования, сб. «Пластические масы», II, Химтеорет, 1937, стр. 281.
Ломакин Б. А., Кутузов Н. И., К кинетике процесса конденсации фенола с формальдегидом по изменению показателя преломления и вязкости, сб. «Пластические массы», II, Химтеорет, 1937, стр. 111.
Лосев И. П., Петров Г. С., Котрелев В. Н., О конденсации ароматических альдегидов с фенолами, ПОХ, 3, № 4, 210 (1937).
Майгельдинов И. А., Щербак П. Н., Электрическая прочность фенопластов, сб, «Пластические массы», II, Химтеорет, 1937, стр. 227.
Майгельдинов И. А., Анизотропность литых прозрачных резитов и природа диэлектрических потерь в них при низких частотах, сб. «Пластические массы», ГОНТИ, 1939, стр. 141.
Медведков Б. С., Поляцкина Б. М., Исследование процесса отверждения резольных смол, ПОХ, 7, № 4—5, 232 (1940).

Scanned with OKEN Scanner

Михеев П. П., Производство феноло-альдегидных смол, Госхимиздат, 1946.
Осипенко Ф., Файнинберг Д., Конденсация формальдегида с фенолом и его гомологами, Ученые записки Белорусского университета, № 9, 101 (1948).
Brev. am. 2653139, 1956 г.
Brev. am. 2204539, 1940 г.
Brev. am. 2228159, С. А., 2653 (1941).
Brev. am. 2259455, 1941 г.
Brev. am. 2333754, 1943 г.; С. А., 2530 (1944).
Brev. am. 2319359, 1943 г.; С. А., 6374 (1943).
Пашков А. Б., Салдадзе К. М., Состояние производства ионитов в США, Хим. пром., № 6, 51 (1956).
Песин Л. М., Хасанов Ч. Г., О теплотах феноло-формальдегидной конденсации, ПОХ, 9, № 6, 314 (1940).
Петров Г. С., Искусственные смолы и пластмассы, ОНТИ, Химтеорет, 1937.
Петров Г. С., Успехи химии и технологии полимеров, сб. I. Госхимиздат, 1955.
Петров Г. С., Термореактивные смолы на основе мочевины и феноло-формальдегидных продуктов конденсации, Хим. пром., № 5 (1946).
Петров Г. С., Анилино-альдегидные смолы и их техническое применение, Сборник трудов по синтетическим смолам и пластическим массам, Госхимиздат, 1947.
Петров Г. С., Андрианова Н. В., Смолы, полученные конденсацией фенола с избытком формальдегида в присутствии сильных кислот, Хим. пром., № 6, 9 (1951).
Петров Г. С., Андрианов К. А., Рогозина Е. Г., Промывка феноло-альдегидных смол водой как метод их очистки, ПОХ, 5, № 2, 122 (1938).
Петров Г. С., Выгодская М. Б., Алексеева К. Г., Исследование процесса отверждения резольной смолы, сб. Химия и физикохимия высокомолекульярных соединений, Изд. АН СССР, 1952.
Петров Г. С., Голышева Е. Я., О конденсации фенола с параформом, ПОХ, 7, № 6, 153 (1939).
Петров Г. С., Григорьев А. П., Резорцино-альдегидные смолы, ЖХП, № 4 (1941).
Петров Г. С., Калинина Л. С., Деструкция неплавких и нерастворимых феноло-альдегидных смол, Хим. пром., № 5 (1954).
Петров Г. С., Кастерина Т. Н., Работы в области химии и технологии конденсационных смол, Хим. пром., № 12, 358 (1952).
Прохоров А. Г., Корнеева М. Г., Характеристика основных органических катионитов, Известия ВТИ им. Ф. Э. Дзержинского, 6, I (1937).
Петров Г. С., Красовская Р. С., О конденсации фенола с гексаметилентетрамином, ЖХП, № 3 (1936).
Петров Г. С., Круглая Н. Б., Новые типы карболитов, ПОХ, 7, № 6, 383 (1939).
Петров Г. С., Луковенко Т. В., Получение смол конденсацией фенола с параформальдегидом, ПОХ, 3, № 3 (1937).
Петров Г. С., Панасюк П. И., авт. свид., 65094, 1943.
Петров Г. С., Певзнер Л. В., Водостойкая электроизоляционная пластмасса—фенолит, Хим. пром., № 3, 23 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

Петров Г. С., Певзнер Л. В., Акутин М. С., Бродский Г. С., авт. свид. 100479, 1955.
Петров Г. С., Певзнер Л. В., Акутин М. С., авт. свид. 105284, 1957.
Петров Г. С., Пичугина А А., Гексафенольные смолы и их применение в производстве бакелитов, ПОХ, 2, № 24 (1936).
Петров Г. С. Рабиц С. М., Бродский Г. С., авт. свид. 92612, 1951.
Петров Г. С., Ришина Р. Г., Конденсация фенола с формальдегидом в присутствии гидратов окиси бария, Пластмассы, № 1 (1934).
Петров Г. С., Смирнова С. М., Модифицирование феноло-альдегидных смол продуктами окисления высыхающих масел, ПОХ, 5, № 5, (1938).
Петров Г. С., Смирнова С. И., О контроле производства новолаков и резольных смол методом бромирования, ПОХ, I, № 3 (1936).
Петров Г. С., Смурова Л. С., Гексафенольные термореактивные смолы, Хим. пром., № 12 (1950).
Петров Г. С., Устинов С. Н., О строении резитов, Пох, 2, № 21 (1936).
Петров Г. С., Устинов С. Н., Термическая обработка искусственных смол и пластических масс, ПОХ, 3, № 4 (1937).
Петров Г. С., Устинов С., Красовская Г. С., Влияние нагревания на процесс отверждения резольных смол, ПОХ, 2, № 15—16 (1936).
Петров Г. С., Шмидт Я., О методах количественного определения фенола в феноло-альдегидных смолах, ПОХ, 2, № 14, 102 (1936).
Петров К. Д., Гостева О. К., Пухова В. И., авт. свид. 93771, 1952.
Пик И. Ш., Прессовочные и поделочные пластические материалы, Госхимиздат, 1951.
Пик И. Ш., Левин А. Н., Основы производства изделий из пластмасс, Конз, 1954.
Прохоров Ф. Г., Прохорова А. М., Яанковский К. Я., Химическое обессоливание воды для котлов высоких и свервысоких давлений, Госэнергоиздат, 1956.
Рутберг Р. А., Тезисы докладов на конференции по применению ионитов в пищевой и медицинской промышленности, Изд. АН СССР, 1954.
Рябчиков Д. И., Сенявин М. М., Филиппова К. В., Сравнительная характеристика некоторых ионообменивающих веществ, ЖАХ, 7, 135 (1952), 8, 220 (1953).
Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., Иониты и их применение, Усп. хим., 19, № 2, 220 (1950).
Сб. «Ионообменные смолы в медицине и биологии», Издатинлит, 1956.
Сб. «Теория и практика применения ионообменных материалов», Изд. АН СССР, 1955,
Слободник М. А., Советские ионообменные смолы, Хим. пром., № 9, 6 (1950).
Слонимский Г. Л., Каргин В. А., Голубенкова Л. И., Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол, II. Исследование резитолов, ЖФХ, 30, № 12, 2656 (1956).
Слонимский Г. Л., Коварская Б. М., Клаз С. И., Об отверждении новолачных смол, Колл., ж., 16, № 5 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

Theile K., Colomb P., Chimia, 9, № 5, 104 (1955).
Wegler R., Angew. Chem., 67, № 19/20, 582 (1955).
Zonsveld I. I., J. Oil Col. Chem. Assoc., 37, 414 (1954).

Materiale plastice stratificate

Архангельский Б. А., Пластические массы в судостроении, Оборонгиз, 1940.
Берлин А. А., сб. Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, 1955.
Берлин А. А., Богданов И. Ф., Изучение полимеризации диметакрилового эфира этиленгликоля, ЖОХ, 17, 1699 (1947).
Буров А. Н., Классен-Неклюдова М. В., Исследования возможности получения высокопрочных анизотропных материалов на основе тонких стеклянных тканей, ЖТФ, 15, 407 (1945).
Исследование процесса сушки пропитанной ткани в производства текстолитов, Труды МХТИ им. Менделеева, 1940.
Киселев Б. А., Основные вопросы производства стеклопластиков и крупногабаритных изделий, Хим. наука и пром., 2, № 5, 602 (1957).
Козлов П., Слоистые пластические материалы и их применение в машиностроении, Гос. научно-техн. изд., Харьков—Киев, 1935.
Левин А. Н., Арбитман С. М., К вопросу о расчете и конструировании пропиточных машин, Изд. ОБХТИ ГХП НКХП, Информационно-технический бюллетень, М., 1940.
Левин А. Н., Безходарный Н. Ф., Оборудование заводов пластмасс и резины, Госхиздат, 1950.
Петров Г. С., Карбамидные смолы и прессовочные композиции, изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1940.
Пешехонов А. А., Пешехонов Б. А., Новые процессы и аппараты для переработки пластических масс в изделия, Хим. наука и пром. 3, № 3 (1958).
Пик И. Ш., Левин А. Н., Основы производства изделий из пластмасс, Госхимиздат, 1954.
Пик И. Ш., Производство изделий из пластических масс, Госхимиздат, 1954.
Рутовский Б. Н., Левин А. Н., Исследование процесса сушки пропитанной ткани в производстве текстолита, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. VIII, 1940, стр. 49.
Федоров И. М., Исследование динамики сушки тонких пластических материалов с учетом подобия. Современные проблемы сушильной техники, ГОНТИ, 1938.
Шугал Я. Л., Барановский В. В., Слоистые пластики, Госхимиздат, 1953.
Baldwin D. E., Runk R. H., C. A., 51, 17242 (1957).
Brit. Plast, 29, № 8, 268 (1956).
Carlier J., Revue d'électricité et de méchanique, 22 104, 12 (1956).
Codard B. E., Thomas P. A., Plastics Techn., 2, № 10, 659 (1956).
Findley W. N., Mod. Plast., 34, № 7, 185 (1957).
Industrial Laminated Thermosetting Products, National Manufacturers Publication, 1, 60 (1955).
Lucas H. L., Pressman D., Ind. Eng. Chem., 10, 140 (1938).
Mod. Plast., 29, № 11, 113, 185 (1952).
Mod. Plast., 32, № 4, 121, 233 (1954).
Mod. Plast. Encyclopedia, September, 292 (1955).

Scanned with OKEN Scanner

Plastics, 7, 277 (1957) ; 8, 1 (1957).
Plast. Thecnol., 3, № 2, 120 (1957).
Pusey B. B., Plastics Technology, 3, 721 (1957).
Redfarn C. A., Bedford J., Brit. Plast., 29, 5, 171 (1956).
Rubb. Age and Synthetics, 34, № 7, 301, 8, 353 (1953).
Rabb. Plast. Age. 37, № 9, 603 (1956).
Robitshek, Bean, Ind. Eng. Chem., 46, № 8, 1628 (1954).
Schlieben E., Product. Engin., 27, 5 (1956).
Simpson, J. Soc. Chem. Ind., 65, № 4, 107 (1941).
Strauss E. L., Materials and Methods, 43, 1, 106 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

Redactor responsabil : Ing. SLABU ZAMFIRA
Tehnoredactor : MORĂRESCU VALERIU

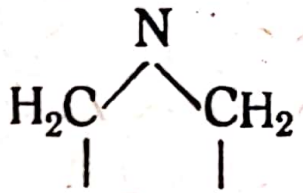
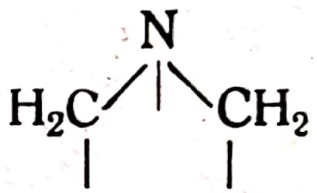
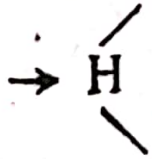
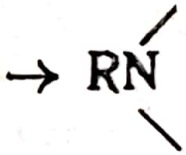
Dat la cules : 26.11.1961. Bun de tipar : 23.01.1962. Apărut 1962. Tiraj : 1200+110. Legate. Hîrtie semivelină de 65 g/m², 610×860/16. Coli editoriale : 21,32. Coli de tipar : 23. Planșe : tipar, 2. A 03367/1961 C. Z. pentru bibliotecile mari 668.44+679.5 C. Z. pentru bibliotecile mici 668.

Tiparul executat sub comanda nr. 6133 la Întreprinderea Poligrafică Timișoara, str. Popa Șapcă nr. 8. — R.P.R.

IPT 30

Scanned with OKEN Scanner

ERATĂ

Pag.	Rîndul:	În loc de:	Se va citi:	Din vina:
31	în formulă			Editurii
108	tabela 10 (titlu)	kg/lt	kg/t	Editurii
194	4 jos	interioară	inferioară	Editurii
278	formula din mijloc			Editurii

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

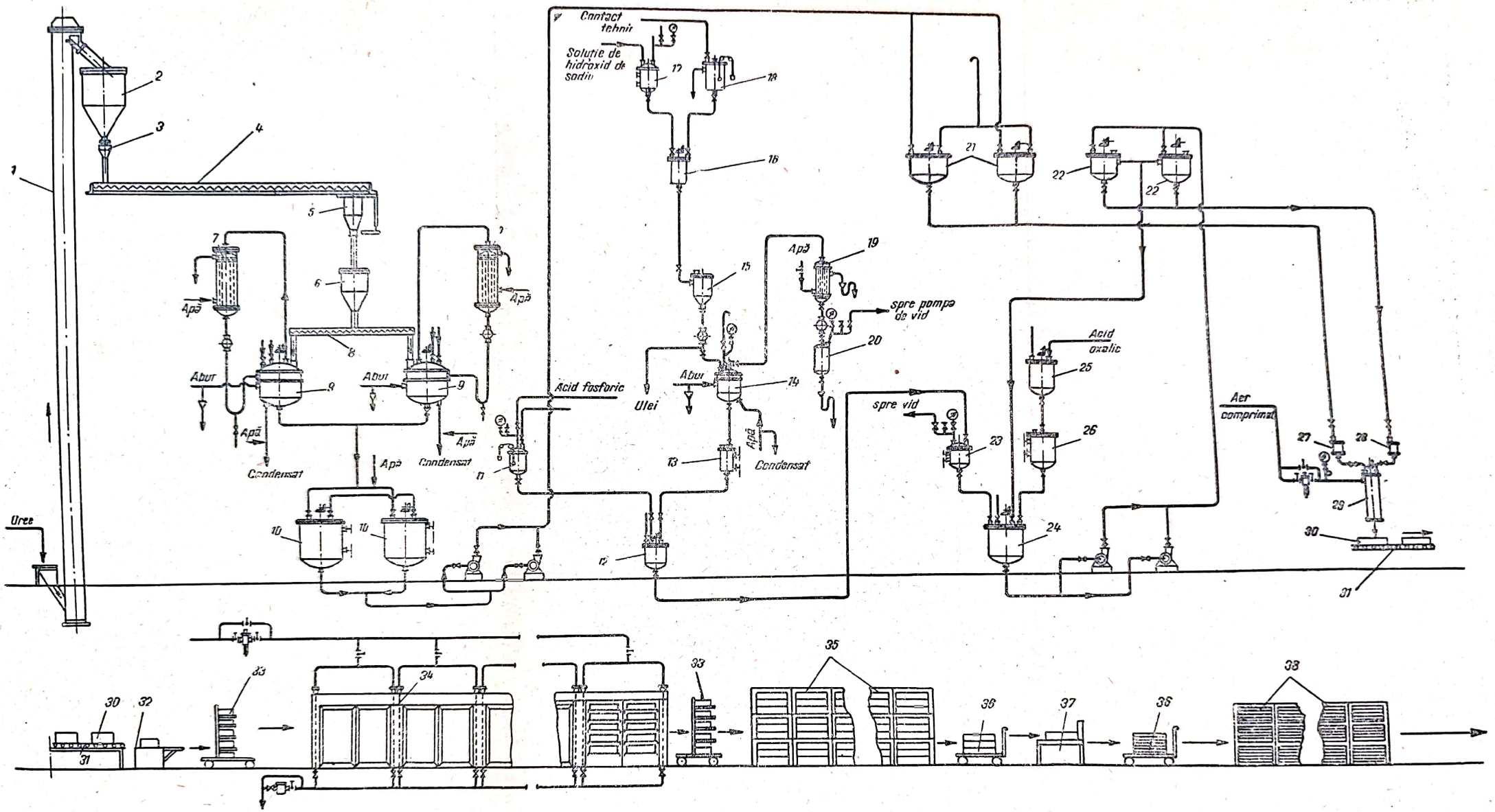
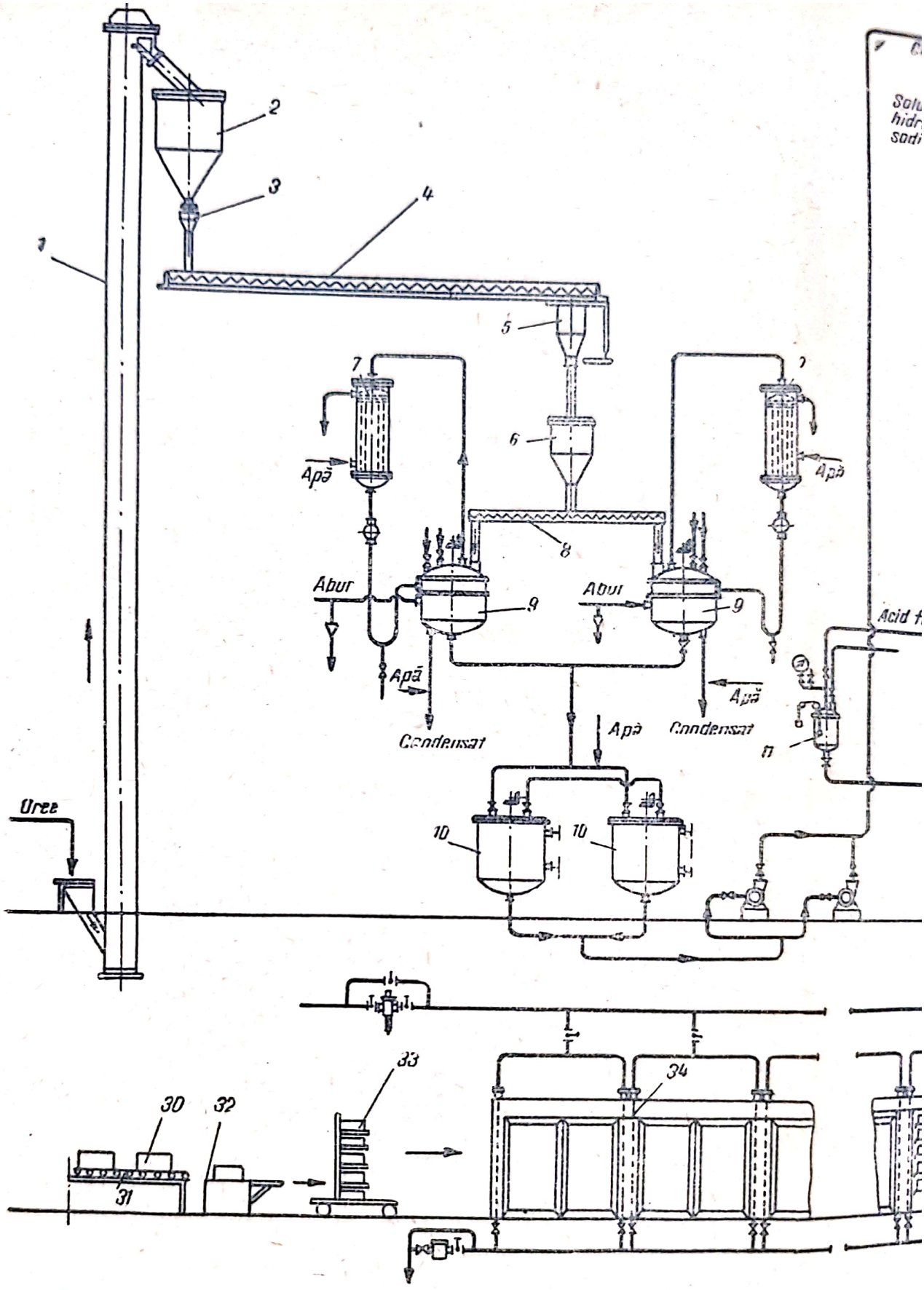


Fig. 51. Schema de fabricare a miporei :

1 — elevator cu bandă pentru uree ; *2* — buncăr pentru uree ; *3* — alimentator ; *4* — melc ; *5* — cîntar automat pentru uree ; *6* — buncăr de încărcare ; *7* — schimbător de căldură ; *8* — melc de încărcare ; *9* — reactor ; *10* — aparate pentru diluarea rășinii ; *11* — dozator de acid fosforic ; *12* — amestecător pentru agentul spumant ; *13* — colector de spumant sulfonaftenic ; *14* — evaporator cu vid ; *15* — decantor ; *16* — neutralizator ; *17* — dozator cu vid pentru alcalii ; *18* — dozator pentru spumant sulfonaftenic ; *19* — condensator ; *20* — colector cu vid ; *21* — rezervoare de presiune pentru soluția de rășină ; *22* — rezervoare de presiune pentru agentul spumant ; *23* — dozator pentru agentul spumant ; *24* — aparat pentru diluarea agentului spumant ; *25* — aparat pentru dizolvarea acidului oxalic ; *26* — dozator de acid oxalic ; *27* — dozator pentru soluția de lucru, de rășină ; *28* — dozator pentru agentul spumant ; *29* — aparat pentru obținerea spumei ; *30* — formă ; *31* — transportor cu rolă ; *32* — dispozitiv pentru împingerea blocurilor de spumă din forme ; *33* — cărucioare pentru transportarea blocurilor ; *34* — cameră de răcire ; *35* — stelaje pentru blocuri groase ; *36* — cărucioare ; *37* — mașină pentru tăiat blocuri ; *38* — stelaje pentru blocuri subțiri.



1 — elevator cu bandă pentru uree ; 2 — buncăr pentru uree ; 3 — alimentator ; 4 — melc ; 5 — pentru diluarea rășinii ; 11 — dozator de acid fosforic ; 12 — amestecător pentru agentul spuma lii ; 18 — dozator pentru spumant sulfonaftenic ; 19 — condensator ; 20 — colector cu vid ; 21 — r mant ; 24 — aparat pentru diluarea agentului spumant ; 25 — aparat pentru dizolvarea acidul rat pentru obținerea spumei ; 30 — formă ; 31 — transportor cu rolă ; 32 — dispozitiv pentru imp blocuri groase ; 36 — căr

Scanned with OKEN Scanner

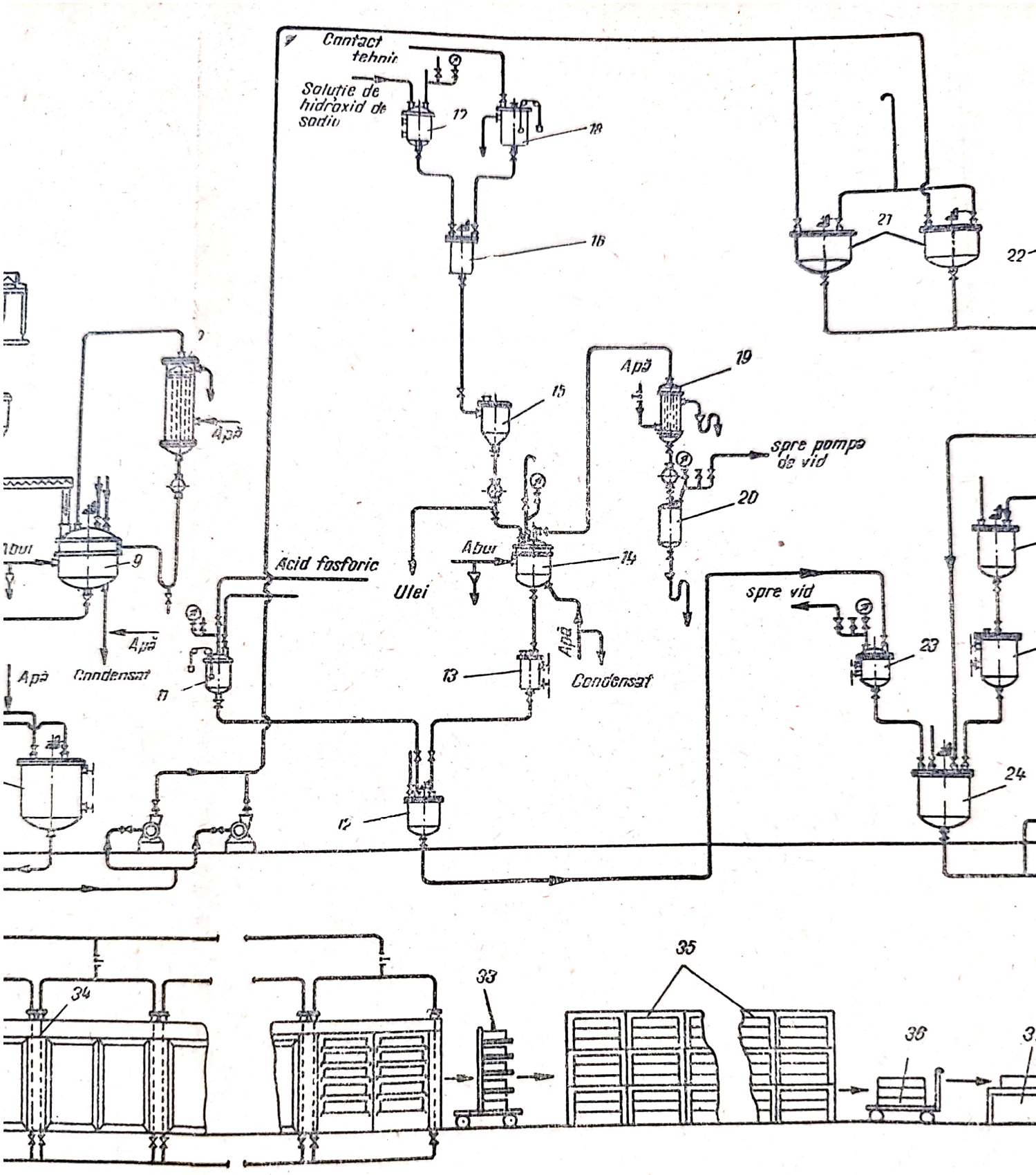
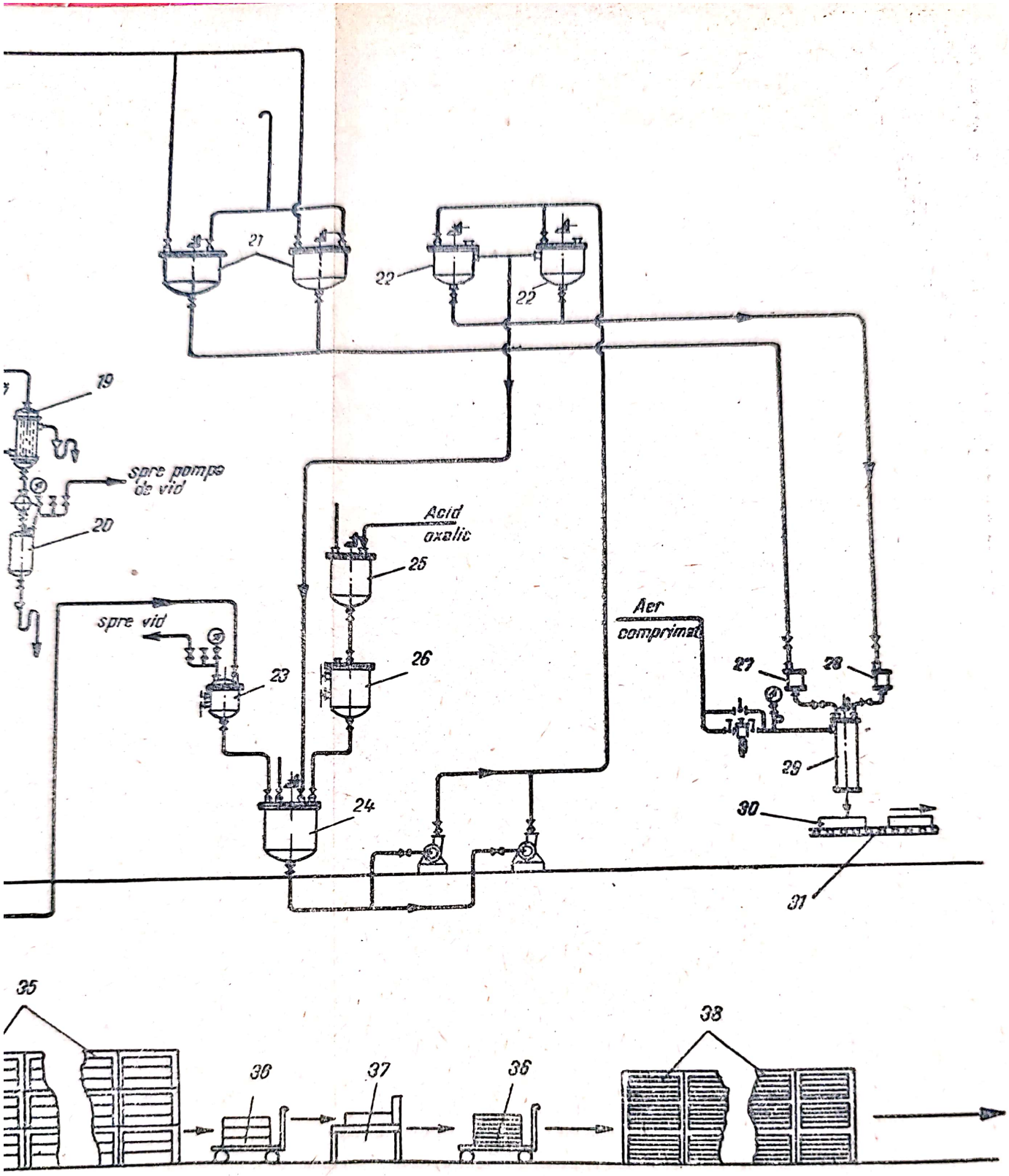


Fig. 51. Schema de fabricare a miporei :

ee ; 3 — alimentator ; 4 — melc ; 5 — cîntar automat pentru uree ; 6 — buncăr de încărcare ; 7 — schimbător
- amestecător pentru agentul spumant ; 13 — colector de spumant sulfonaftenic ; 14 — evaporator cu vid ; 15
ısator ; 20 — colector cu vid ; 21 — rezervoare de presiune pentru soluția de rășină ; 22 — rezervoare de presiu
— aparat pentru dizolvarea acidului oxalic ; 26 — dozator de acid oxalic ; 27 — dozator pentru soluția de lu
cu rolă ; 32 — dispozitiv pentru împingerea blocurilor de spumă din forme ; 33 — cărucioare pentru transp
blocuri groase ; 36 — cărucioare ; 37 — mașină pentru tăiat blocuri ; 38 — stelaje pentru blocuri su

Scanned with OKEN Scanner



...iporei :

...buncăr de încărcare ; 7 — schimbător de căldură ; 8 — melc de încărcare ; 9 — reactor ; 10 — aparate ...onaftenic ; 14 — evaporator cu vid ; 15 — decantor ; 16 — neutralizator ; 17 — dozator cu vid pentru alca... ...a de rășină ; 22 — rezervoare de presiune pentru agentul spumant ; 23 — dozator pentru agentul spu... ...talic ; 27 — dozator pentru soluția de lucru, de rășină ; 28 — dozator pentru agentul spumant ; 29 — apa... ...forme ; 33 — cărucioare pentru transportarea blocurilor ; 34 — cameră de răcire ; 35 — stelaje pentru ... blocuri ; 38 — stelaje pentru blocuri subțiri.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

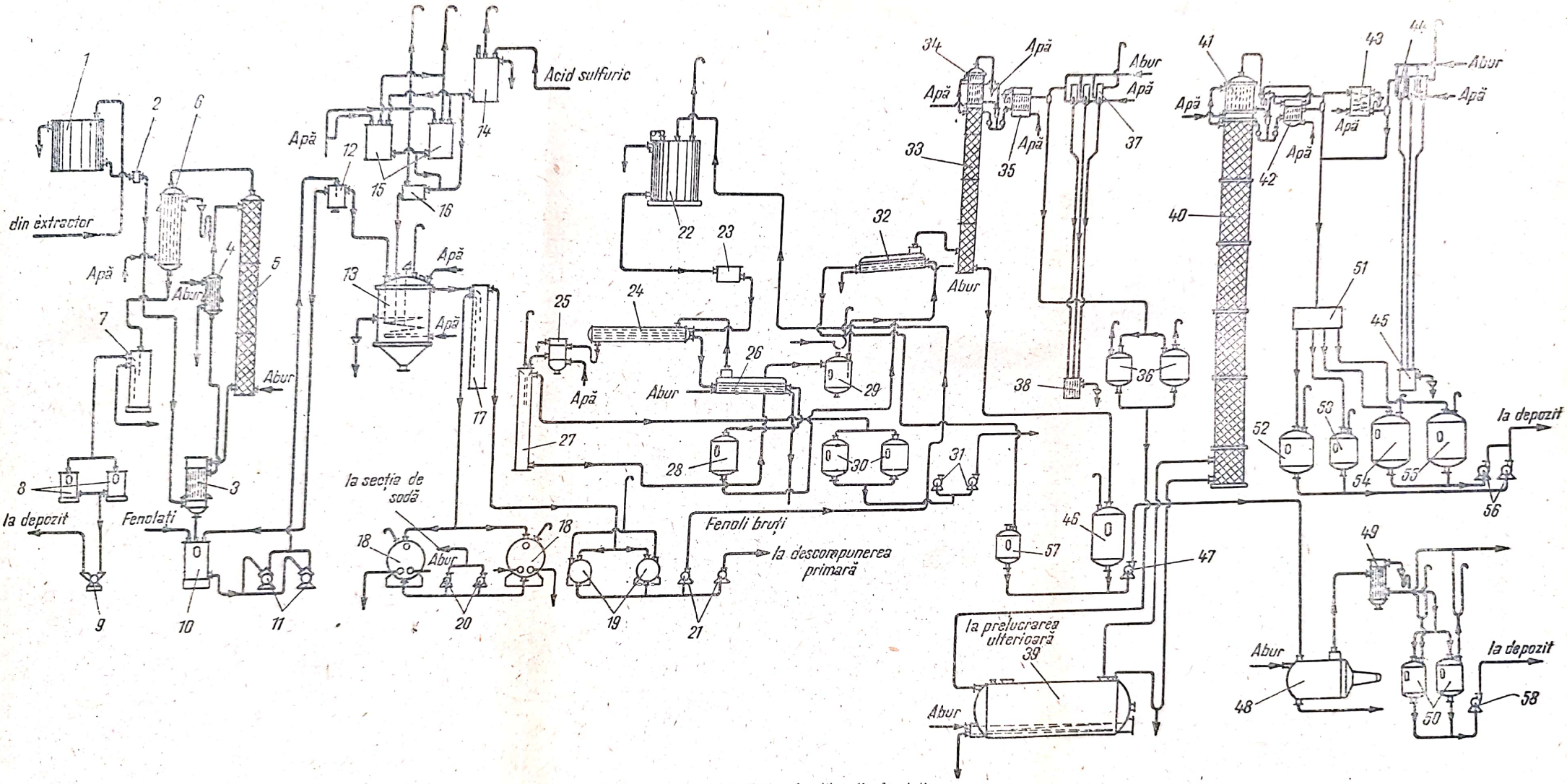


Fig. 1. Schema de fabricare a fenolilor din fenolați:

1 – rezervoarele de presiune ; *2* – regulator de presiune ; *3* – schimbător de căldură ; *4* – preîncălzitor ; *5* – coloană ; *6* – răcitor ; *7* – separator de uleiuri neutre ; *8* – rezervoarele de recepție ; *9* – pompe ; *10* – rezervor de depozit ; *11* – pompa centrifugă ; *12* – regulator de presiune ; *13* – aparat pentru descompunere ; *14* – rezervor de presiune ; *15* – aparate de diluare ; *16* – regulator de presiune ; *17* – vas florentin ; *18* – rezervoare de recepție ; *19* – rezervoare de depozit ; *20, 21* – pompe ; *22* – vase de presiune ; *23* – regulator de presiune ; *24* – schimbător de căldură ; *25* – condensator ; *26* – cazan pentru deshidratarea fenolilor ; *27* – separator ; *28, 29* – rezervoare de depozit ; *30* – colectoare ; *31* – pompă ; *32* – blază ; *33* – coloană ; *34* – deflegmator ; *35* – răcitor ; *36* – rezervor de recepție ; *37* – instalație de ejectoare cu abur ; *38* – vas de condens cu preaplin ; *39* – blază ; *40* – coloană de rectificare secundară ; *41* – deflegmator ; *42* – răcitor tubular ; *43* – răcitor de rectificare ; *44* – instalația de ejectoare cu abur ; *45* – vas de condens cu preaplin ; *46* – colector pentru reziduul din blază ; *47* – pompă centrifugă ; *48* – blază de distilare ; *49* – răcitor ; *50* – colectoare ; *51* – punte de comandă ; *52, 53, 54, 55* – colectoare ; *56* – pompe ; *57* – colector pentru reziduul din blază ; *58* – pompă centrifugă.

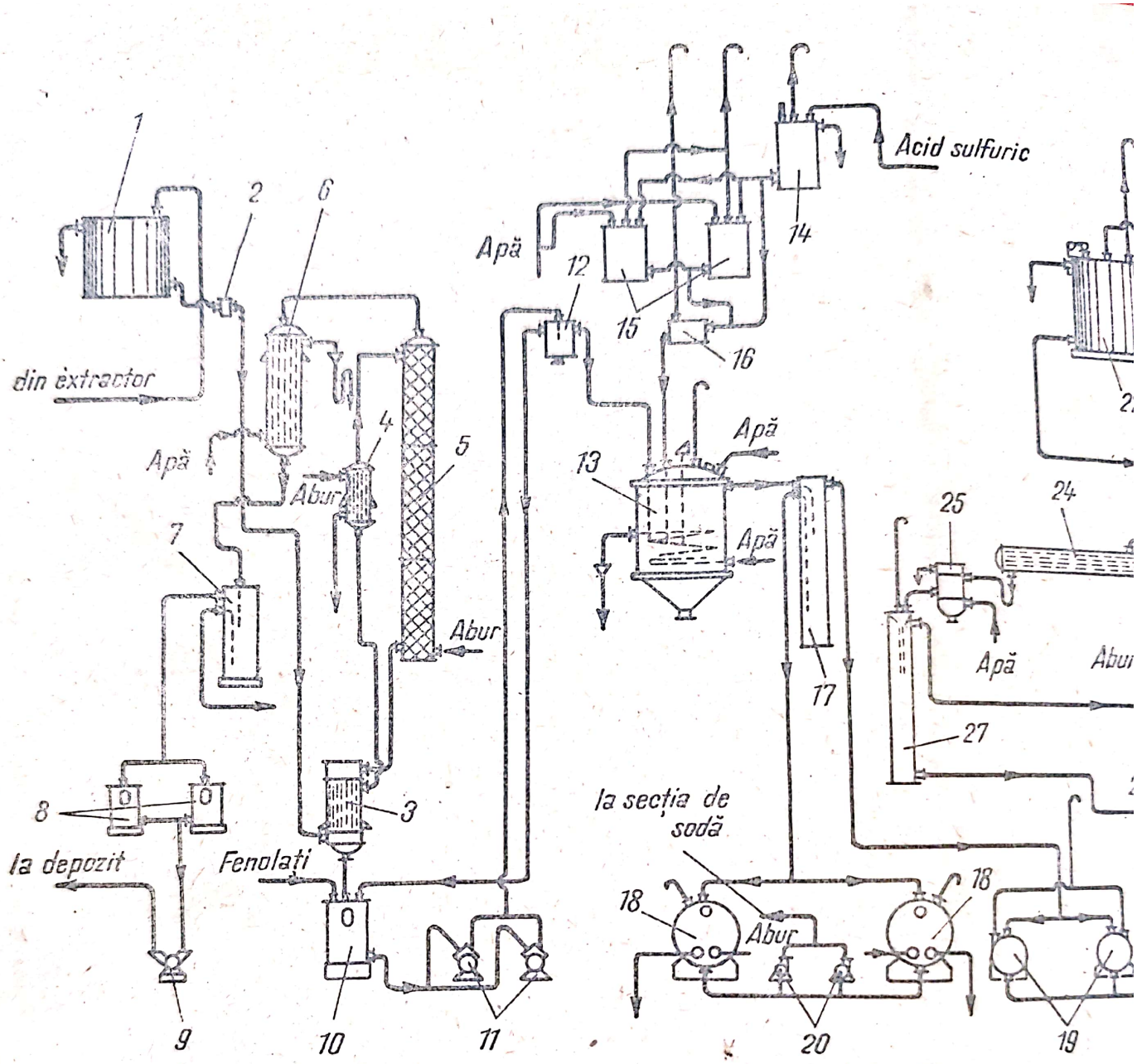


Fig. 1. S

1 — rezervoarele de presiune ; *2* — regulator de presiune ; *3* — schimbător de căldură ; *4* — preîncălzitor centrifugă ; *12* — regulator de presiune ; *13* — aparat pentru descompunere ; *14* — rezervor de presiune ; *1* pe ; *22* — vase de presiune ; *23* — regulator de presiune ; *24* — schimbător de căldură ; *25* — condensator ; *2* de rectificare ; *34* — deflegmator ; *35* — răcitor ; *36* — rezervor de recepție ; *37* — instalație de ejectoare cu a cu serpentină ; *44* — instalația de ejectoare cu abur ; *45* — vas de condens cu preaplin ; *46* — colector pentr toare ; *56* — pompe ; *57*

Scanned with OKEN Scanner

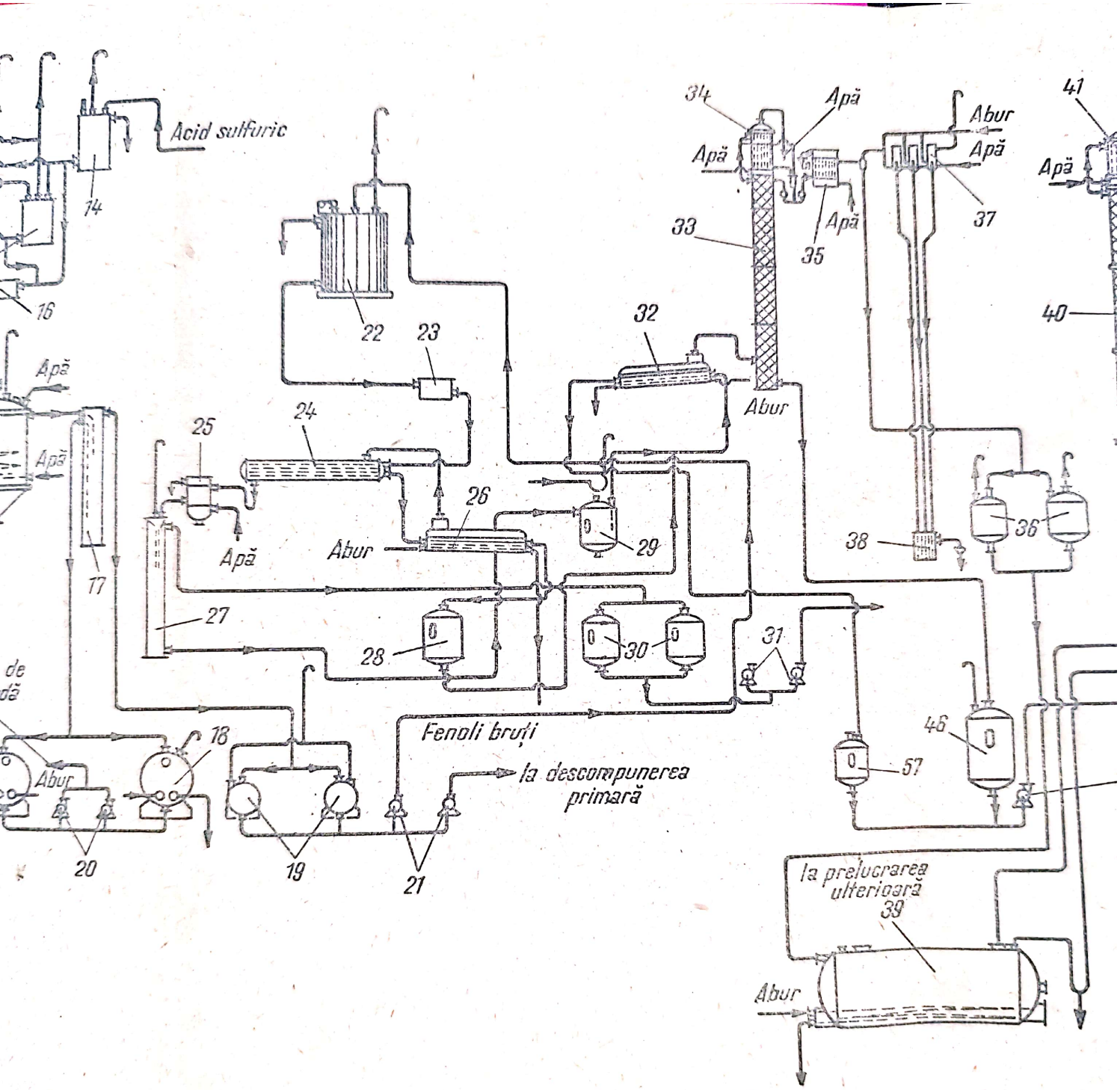
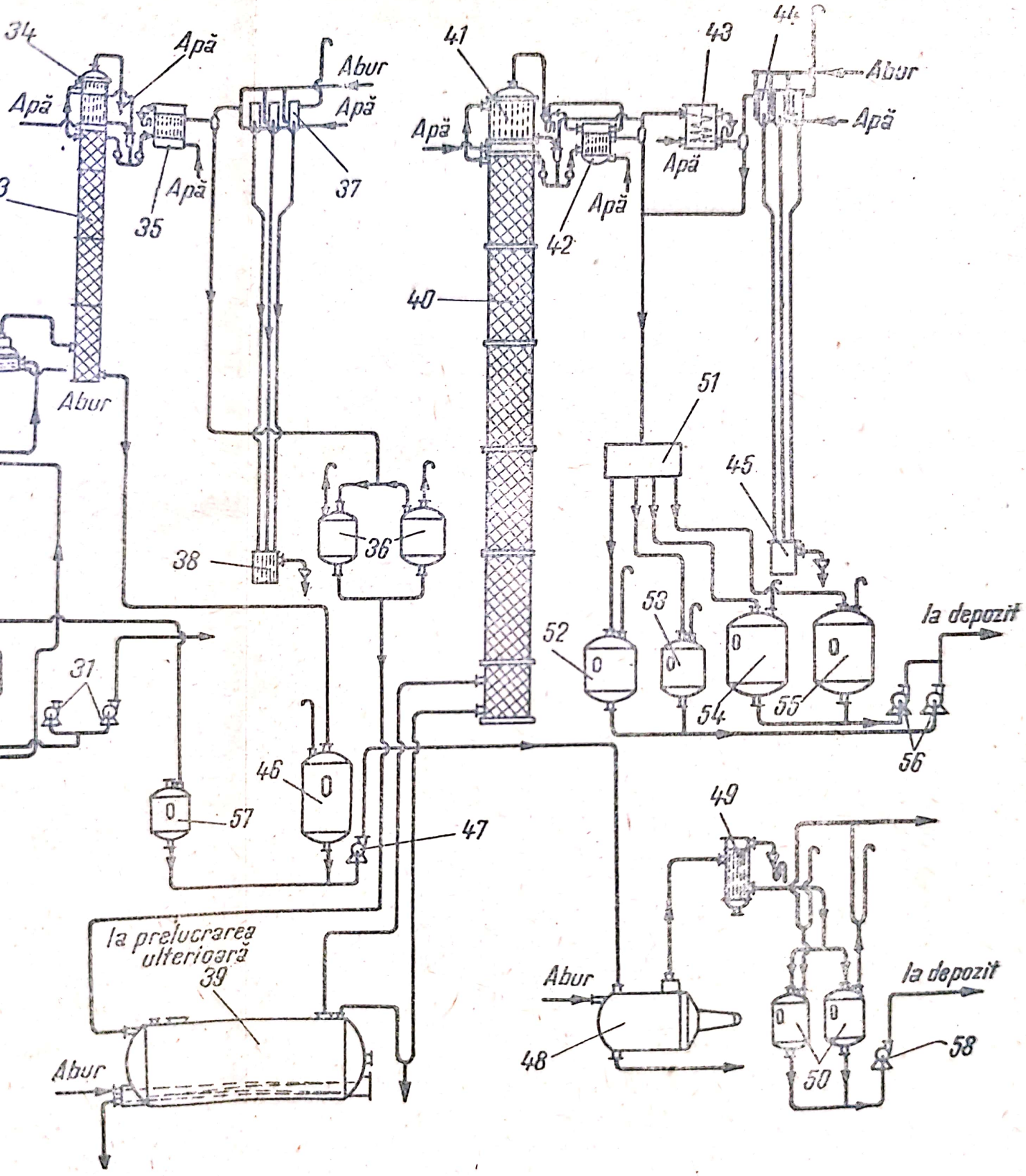


Fig. 1. Schema de fabricare a fenolilor din fenolați:

chimbător de căldură ; *4* — preîncălzitor ; *5* — coloană ; *6* — răcitor ; *7* — separator de uleiuri neutre ; *8* — rezervoarele de re
ompunere ; *14* — rezervor de presiune ; *15* — aparate de diluare ; *16* — regulator de presiune ; *17* — vas florentin ; *18* — rezervo
mbător de căldură ; *25* — condensator ; *26* — cazan pentru deshidratarea fenolilor ; *27* — separator ; *28, 29* — rezervoare de depozi
ecepție ; *37* — instalație de ejectoare cu abur ; *38* — vas de condens cu preaplin ; *39* — blază ; *40* — coloană de rectificare secund
condens cu preaplin ; *46* — colector pentru reziduul din blază ; *47* — pompă centrifugă ; *48* — blază de distilare ; *49* — răcitor ; *50* -
toare ; *56* — pompe ; *57* — colector pentru reziduul din blază ; *58* — pompă centrifugă.

Scanned with OKEN Scanner



nolaţi :

tor de uleiuri neutre ; *8* — rezervoarele de recepţie ; *9* — pompe ; *10* — rezervor de depozit ; *11* — pompa de presiune ; *17* — vas florentin ; *18* — rezervoare de recepţie ; *19* — rezervoare de depozit ; *20, 21* — pom- *27* — separator ; *28, 29* — rezervoare de depozit ; *30* — colectoare ; *31* — pompă ; *32* — blază ; *33* — coloană *39* — blază ; *40* — coloană de rectificare secundară ; *41* — deflegmator ; *42* — răcitor tubular ; *43* — răcitor ugă ; *48* — blază de distilare ; *49* — răcitor ; *50* — colectoare ; *51* — punte de comandă ; *52, 53, 54, 55* — colec- — pompă centrifugă.

Scanned with OKEN Scanner